



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 442 073 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 90123777.6

⑮ Int. Cl. 5: **C07D 487/04, C07D 471/04,**
C07D 487/14, C07D 471/14,
C07D 491/147, A01N 43/90,
A01N 57/16, //C07D471/04,
221:00,209:00),(C07D487/04,
209:00,209:00),(C07D487/14,
209:00,209:00,209:00),
(C07D471/14,221:00,209:00,
209:00)

⑭ Anmeldetag: 11.12.90

⑯ Priorität: 13.02.90 DE 4004321
10.10.90 DE 4032090

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

⑲ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑳ Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

㉑ Erfinder: **Bertram, Heinz-Jürgen, Dr.**
Nesselroder Strasse 27
W-5300 Bonn(DE)
Erfinder: **Fischer, Reiner, Dr.**
Nelly-Sachs-Strasse 23
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: **Hagemann, Hermann, Dr.**
Kandinsky-Strasse 52
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Krüger, Bernd-Wieland, Dr.**
Unterboschbach 19

W-5060 Bergisch-Gladbach(DE)

Erfinder: **Schenke, Thomas, Dr.**
Mühlenstrasse 113

W-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

Erfinder: **Erdelen, Christoph, Dr.**
Unterbüscherhof 22

W-5653 Leichlingen 1(DE)

Erfinder: **Krauskopf, Birgit, Dr.**
Kicke 19

W-5060 Bergisch Gladbach 1(DE)

Erfinder: **Lürssen, Klaus, Dr.**
August-Kierspel-Strasse 145

W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**
Grünstrasse 9a

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Schmidt, Robert R., Dr.**
Im Waldwinkel 110

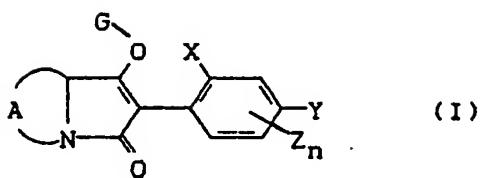
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: **Wachendorff, Ulrike, Dr.**
Kriescherstrasse 81
W-4019 Monheim(DE)

EP 0 442 073 A2

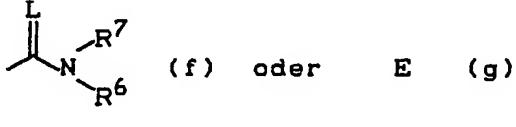
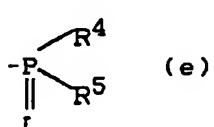
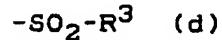
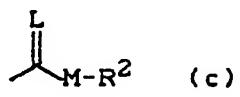
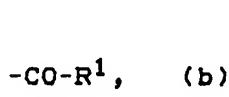
㉒ Polycyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4,-dion-Derivate.

㉓ Die Erfindung betrifft neue polycyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.
Die neuen Verbindungen besitzen die allgemeine Formel (I)



in welcher

- A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
- X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,

in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht und
- R¹ bis R⁷ die im Anmeldungstext angegebene Bedeutung haben.

POLYCYCLISCHE 3-ARYL-PYRROLIDIN-2,4-DION-DERIVATE

Die Erfindung betrifft neue polycyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbicide.

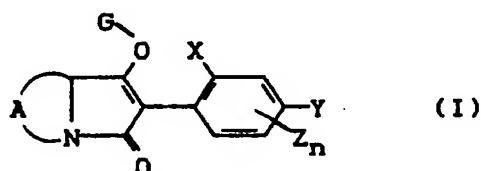
Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger Liebigs Ann. Chem. 1985 1095 synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A 0 262 399 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist.

Es wurden nun neue polycyclische 3-Arylpvrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)

10

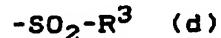
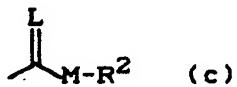
15



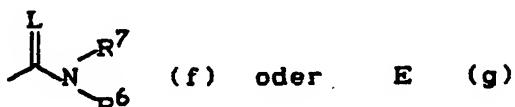
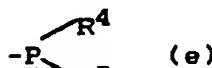
gefunden,
20 in welcher

- A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
- X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

30



35



40

steht,
in welchen

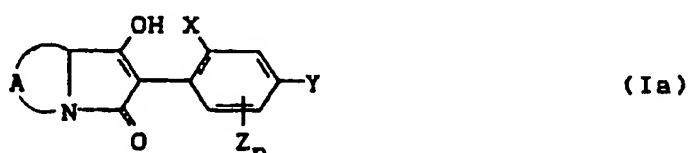
- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
- R^1 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und
- R^2 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes

Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen
oder wobei

5 R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylenrest stehen.

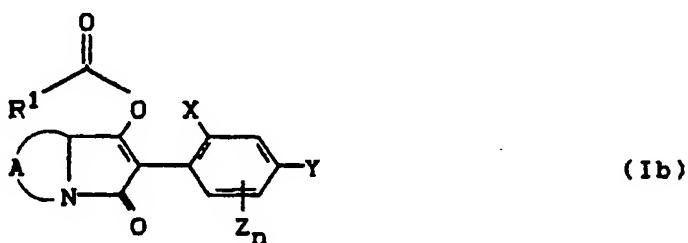
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G der allgemeinen Formel (I) ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (Ia) bis (Ig):

10



15

20



25

30

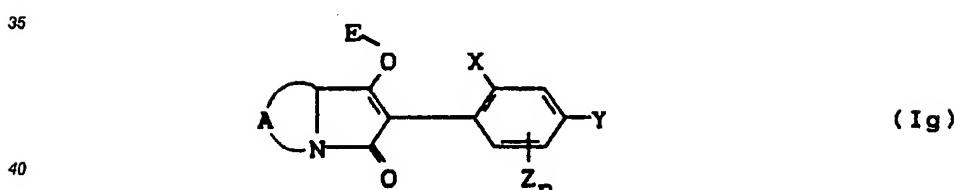
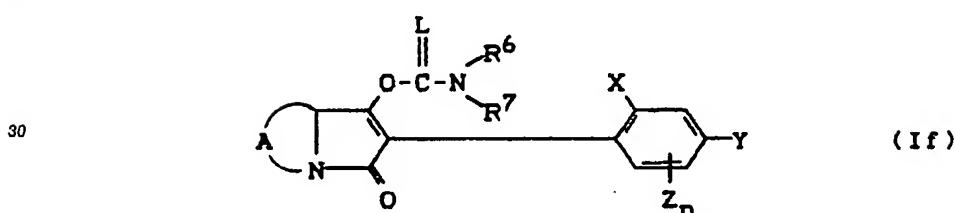
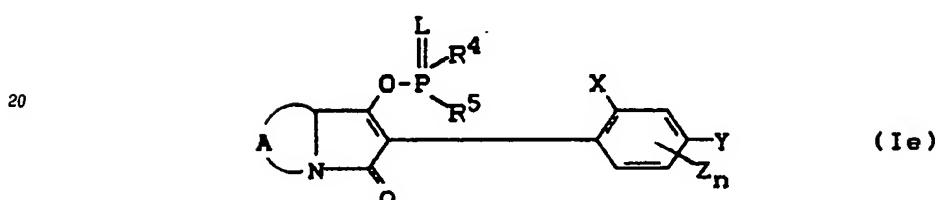
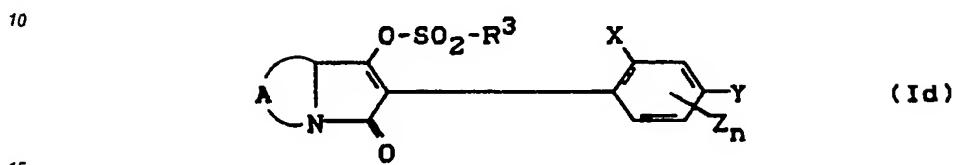
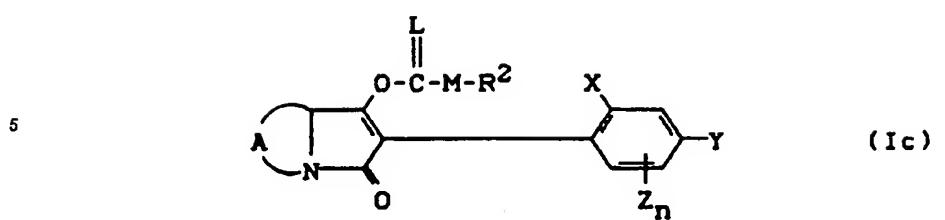
35

40

45

50

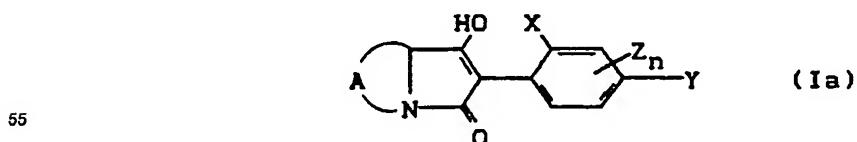
55



- worin
- 45 A, E, L, M, X, Y, Z_n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.
- Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren, fallen die Verbindungen der Formel (Ia)-(If) im allgemeinen als Stereoisomerengemisch an. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man 3-Aryl-pyrrolidon-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (Ia)

50

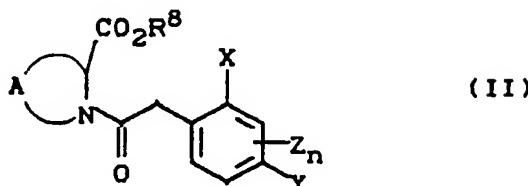


in welcher

A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man

(A)
N-Acylaminosäureester der Formel (II)

5



15 in welcher

A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

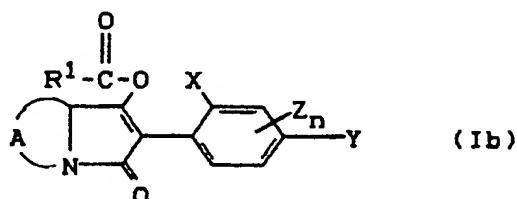
R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

20 (B)

Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ib)

25

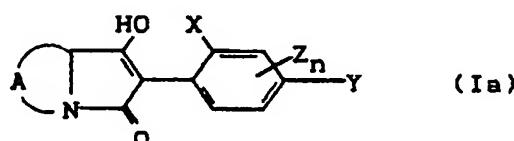


30

in welcher

A, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia),

40



in welcher

45 A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
a) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)

50



in welcher

55 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat

und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines

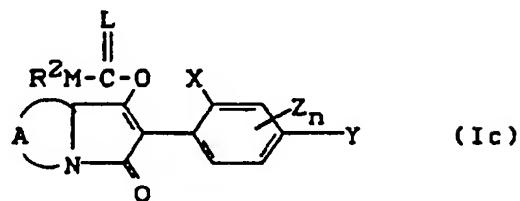
Säurebindemittels umsetzt
oder
β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (IV)

5 R¹-CO-O-CO-R¹ (IV)

in welcher
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
10 Säurebindemittels,
umsetzt.

(C)
Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ic)

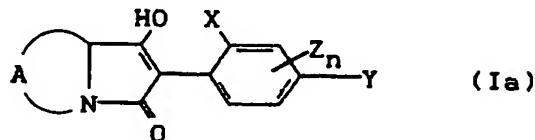
15



20

in welcher
A, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,
L für Sauerstoff
und
M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

30



35

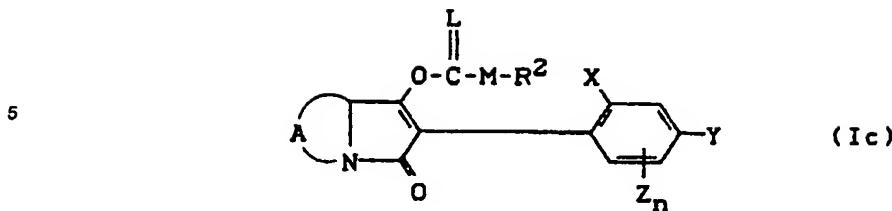
in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der allgemeinen Formel (V)

R²-M-CO-Cl (V)

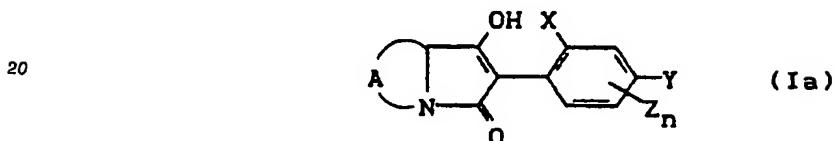
45 in welcher

R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
50 D) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ic)

55



- 10 in welcher
 A, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 L für Schwefel
 und
 15 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

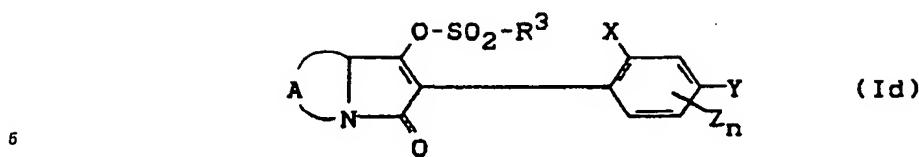


- 25 in welcher
 A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel (VI)

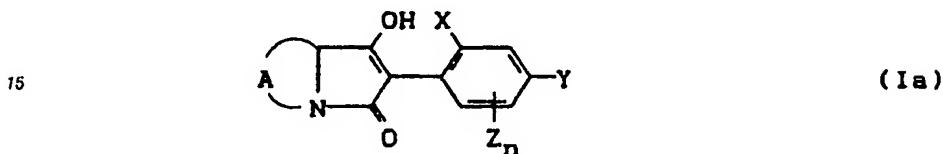


- 35 in welcher
 M und R² die oben angegebene Bedeutung haben
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
 oder
 β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkyhalogeniden der allgemeinen Formel (VII)
- 45 R²-Hal (VII)

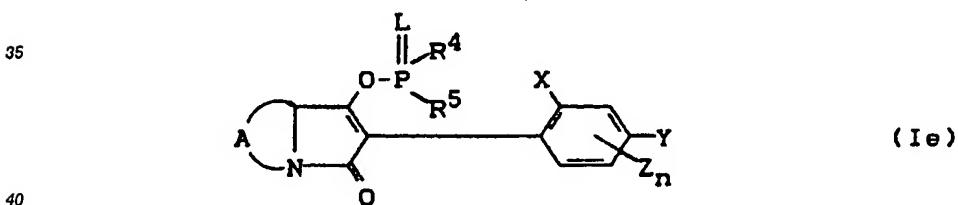
- in welcher
 R² die oben angegebene Bedeutung hat
 und
 50 Hal für Chlor, Brom, Jod
 steht, umsetzt.
 E) Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Id)



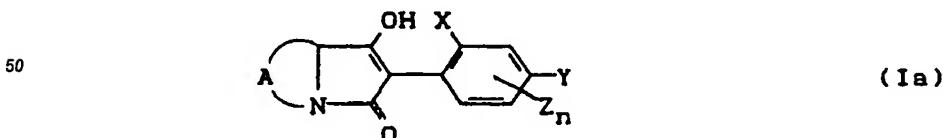
in welcher
A, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
10 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



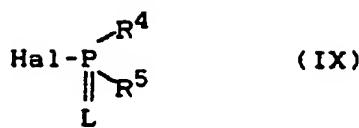
20 in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (VIII)
25 R³-SO₂-Cl (VIII)
in welcher
30 R³ die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Säurebindemittels,
umgesetzt.
F) Weiterhin wurde gefunden, daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ie)



40 in welcher
A, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man
45 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ia) bzw. deren Enole

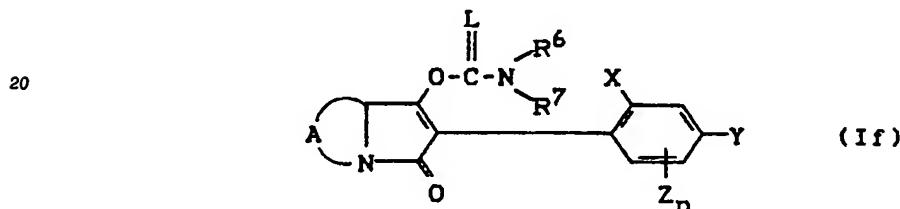


55 in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IX)



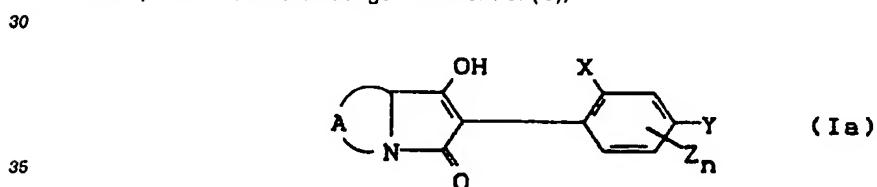
in welcher

- 10 L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureb-
indemittels umsetzt.
- 15 G) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ii)



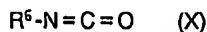
in welcher

A, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia),



in welcher

A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
α) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (X)



in welcher

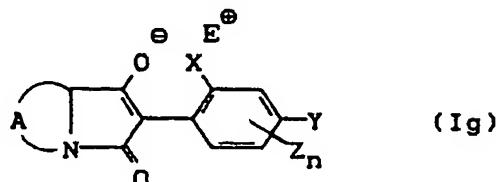
- 45 R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Katalysators umsetzt,
oder
β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (XI)



in welcher

- L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
umsetzt.
- 5 H) Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ig)

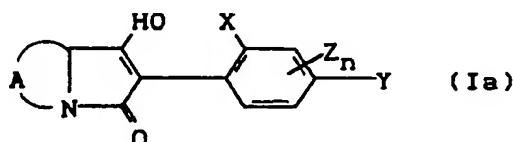
10



15

- in welcher
X, Y, Z, A und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

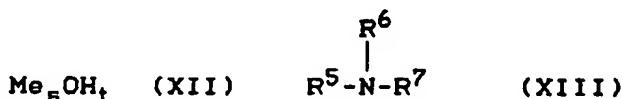
25



30

- in welcher
X, Y, Z, A, und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (XII) und (XIII)

35



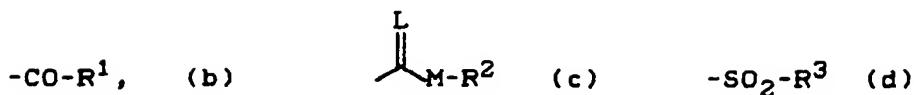
40

- in welchen
Me für ein- oder zweiwertige Metallionen
s und t für die Zahl 1 und 2 und
R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl
stehen,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.
Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen polycyclischen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) durch hervorragende insektizide, akarizide und herbizide Wirkungen auszeichnen.

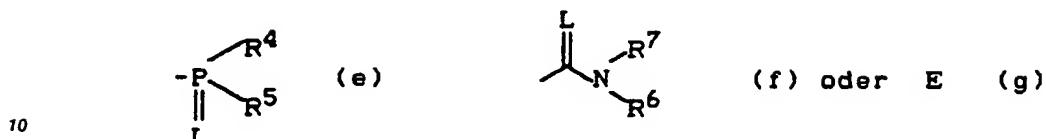
Bevorzugt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)

in welcher

- A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
n für eine Zahl von 0 bis 3 steht,
G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



5



steht,
in welchen

- | | | |
|----|--|--|
| 15 | E | für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht, |
| | L und M | für Sauerstoff und/oder Schwefel steht, |
| | R ¹ | für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl, C ₁ -C ₈ -Alkylothio-C ₂ -C ₈ -alkyl, C ₁ -C ₈ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht, |
| 20 | | für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₆ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl; |
| | | für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₆ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C ₁ -C ₆ -alkyl steht, |
| 25 | | für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C ₁ -C ₆ -Alkyl substituiertes Hetaryl steht, |
| | | für gegebenenfalls durch Halogen und C ₁ -C ₆ -Alkylsubstituiertes Phenoxy-C ₁ -C ₆ -alkyl steht, |
| | | für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C ₁ -C ₆ -Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C ₁ -C ₆ -Alkyl steht, |
| 30 | R ² | für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl, C ₁ -C ₈ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, |
| 35 | R ³ , R ⁴ und R ⁵ | unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₈ -Alkyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxy, C ₁ -C ₈ -Alkylamino, Di-(C ₁ -C ₈)-Alkylamino, C ₁ -C ₈ -Alkylothio, C ₂ -C ₅ -Alkenylthio, C ₂ -C ₅ -Alkinylthio, C ₃ -C ₇ -Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Halogenalkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkylothio, C ₁ -C ₄ -Halogenalkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, |
| 40 | R ⁶ und R ⁷ | unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy, C ₂ -C ₈ -Alkenyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy-C ₁ -C ₂₀ -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₂₀ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl oder C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Halogenalkyl oder C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C ₂ -C ₆ -Alkylenring stehen. |
| 45 | | |

Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren fallen die Verbindungen der Formel (la)-(lf) im allgemeinen als Stereoisomerengemische an. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden.

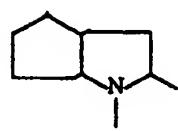
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher die Gruppierung

55



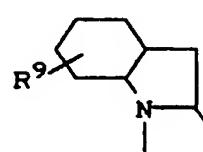
eine der folgenden Bedeutungen 1 bis 29 annimmt:

5

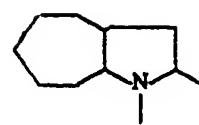


10

1



2

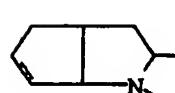


3

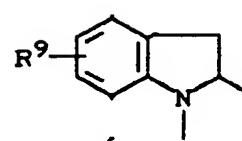
15



4

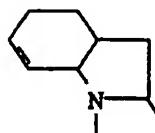


5

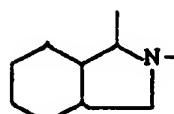


6

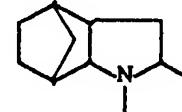
20



7



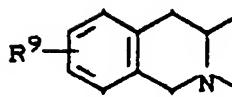
8



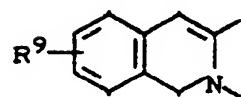
9

25

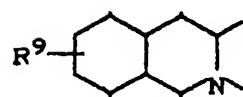
30



10



11



12

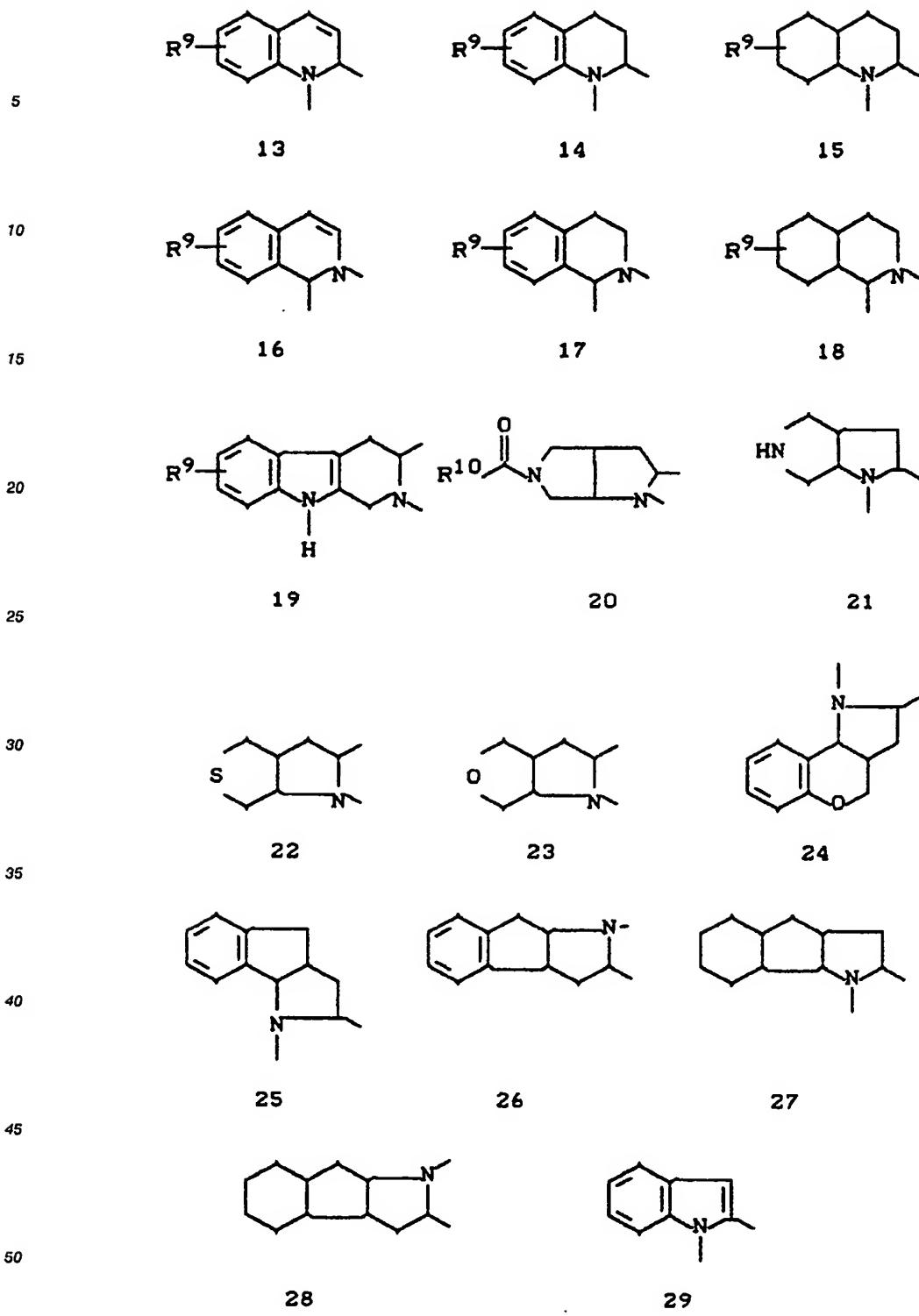
35

40

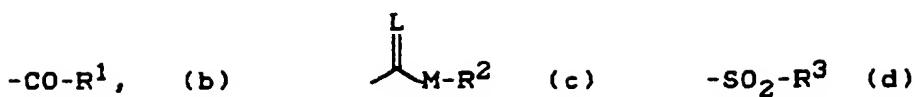
45

50

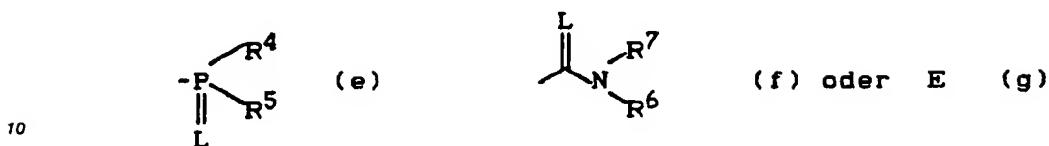
55



55	X für C ₁ -C ₄ -Alkyl, Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkoxy steht,
	Y für Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₂ -Halogenalkyl steht,
Z für	C ₁ -C ₄ -Alkyl, Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkoxy steht,
n	für eine Zahl von 0-3 steht,
G	für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



5



steht,
in welchen

- | | | |
|----|--|---|
| 15 | E
L und M
R ¹ | für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht
jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₁₆ -Alkyl, C ₂ -C ₁₆ -Alkenyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₁₆ -Alkylothio-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ .C ₆ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl und Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann steht, |
| 20 | | für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro, C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen-, C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C ₁ -C ₄ -alkyl steht, |
| 25 | | für gegebenenfalls durch Halogen- und C ₁ -C ₆ -Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen- und C ₁ -C ₄ -Alkyl-substituiertes Phenoxy-C ₁ -C ₅ -alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C ₁ -C ₄ -Alkyl substituiertes Hetaryloxy-C ₁ -C ₅ -alkyl steht, |
| 30 | R ² | für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C ₁ -C ₁₆ -Alkyl, C ₂ -C ₁₆ -Alkenyl, C ₁ -C ₁₆ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₆ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro-, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₃ -Alkoxy-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, |
| 35 | R ³ , R ⁴ und R ⁵ | unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₅ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Alkylamino, Di-(C ₁ -C ₆)-Alkylamino, C ₁ -C ₆ -Alkylothio, C ₃ -C ₄ -Alkenylthio, C ₂ -C ₄ -Alkinylthio, C ₃ -C ₆ -Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C ₁ -C ₃ -Alkoxy, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy, C ₁ -C ₃ -Alkylothio, C ₁ -C ₃ -Halogenalkylthio, C ₁ -C ₃ -Alkyl, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, |
| 40 | R ⁶ und R ⁷ | unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy, C ₂ -C ₈ -Alkenyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy-C ₁ -C ₂₀ -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₅ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₅ -Alkyl oder C ₁ -C ₅ -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₅ -Alkyl, C ₁ -C ₅ -Halogenalkyl oder C ₁ -C ₅ -Alkoxy substituiertes Benzyl steht, |
| 45 | R ⁸ | für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂ -Alkyl oder C ₁ -C ₂ -Alkoxy steht, |
| | R ¹⁰ | für C ₁ -C ₇ -Alkoxy, Amino, C ₁ -C ₄ -Alkylamino, C ₁ -C ₄ -Dialkylamino steht. |

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I)

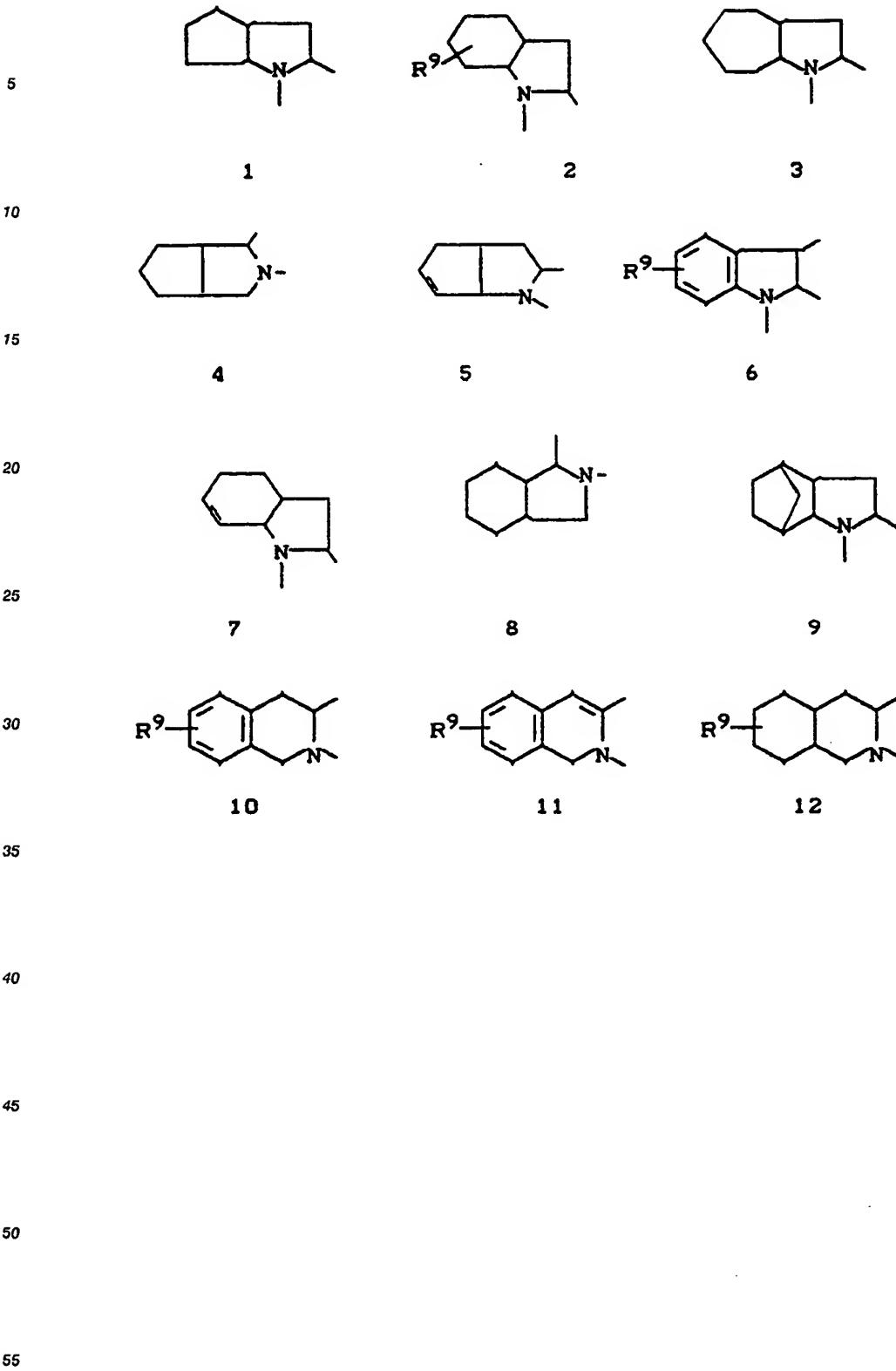
in welcher die Gruppierung

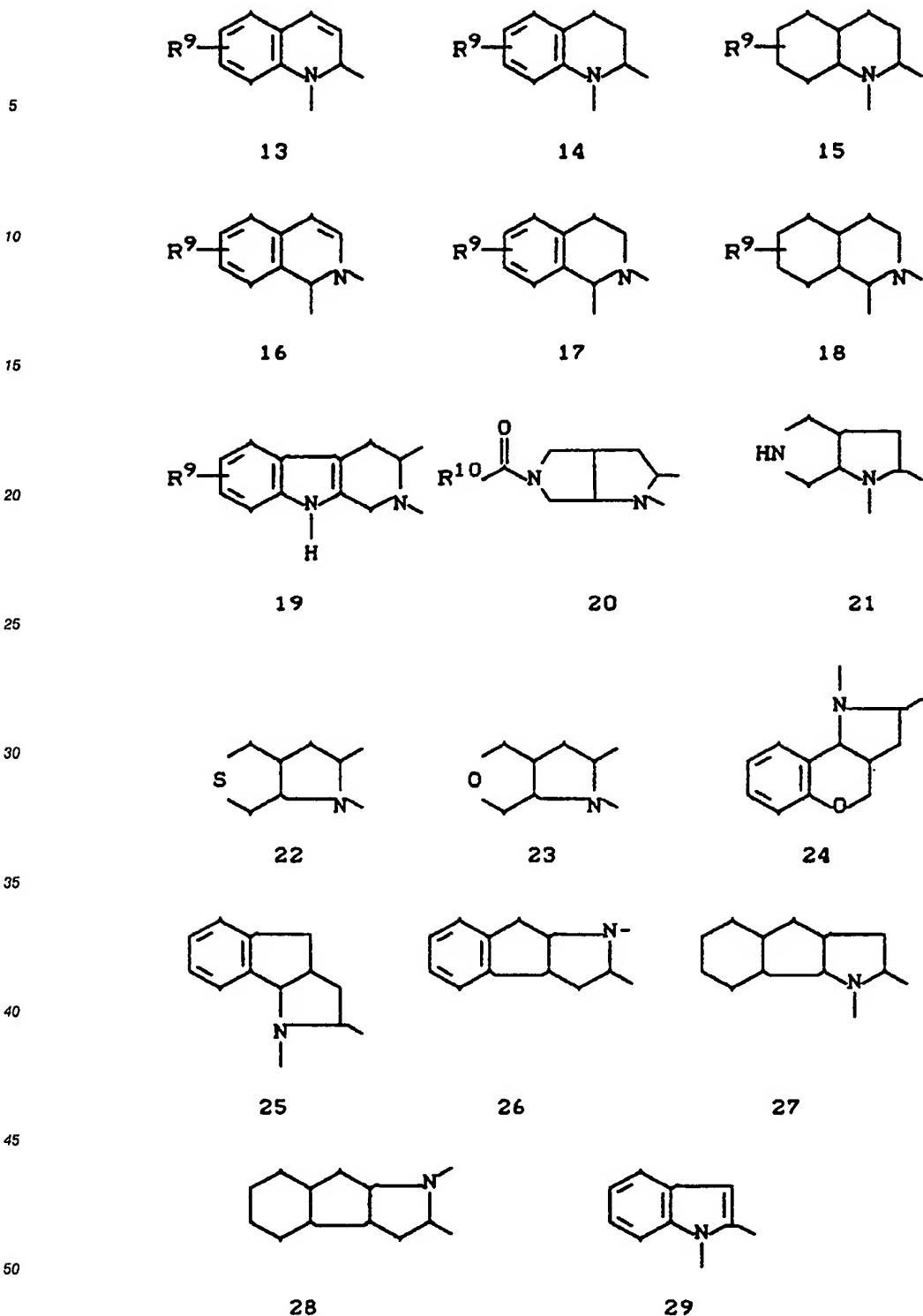
50



55

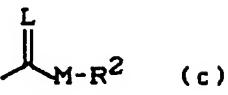
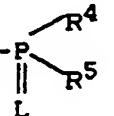
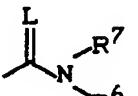
eine der folgenden Bedeutungen 1 bis 29 annimmt:

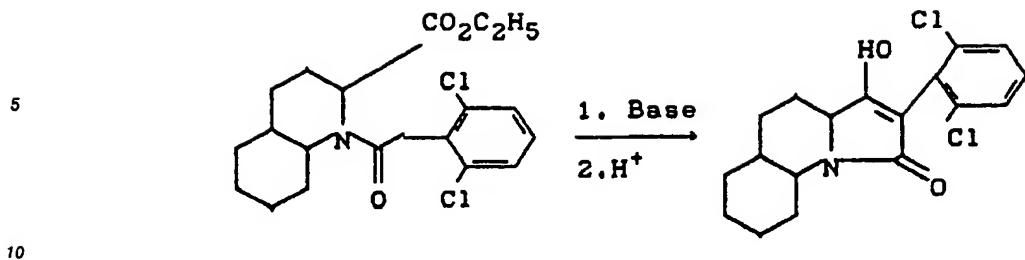




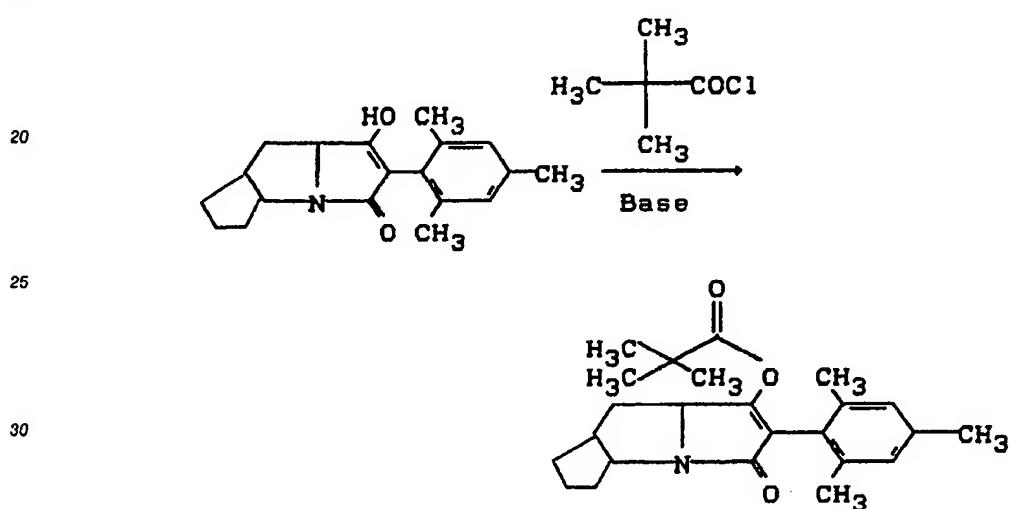
55 X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,
 Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 n für eine Zahl von 0-3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

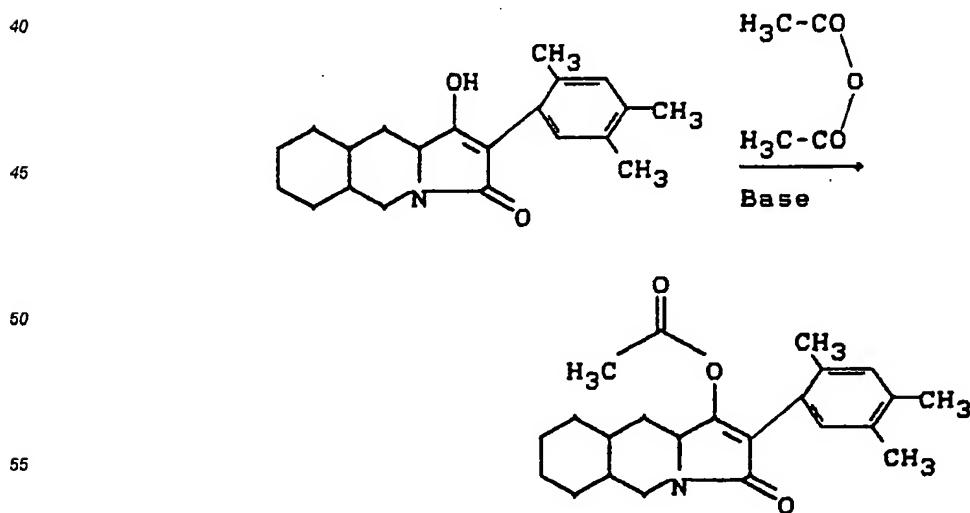
5	$-CO-R^1$, (b)		(c)	$-SO_2-R^3$ (d)
10		(e)		(f) oder E (g)
15	steht, in welchen			
	E	für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,		
	L und M	für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,		
20	R^1	für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C ₁ -C ₁₄ -Alkyl, C ₂ -C ₁₄ -Alkenyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkylothio-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₄ -alkyl und Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,		
		für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro-substituiertes Phenyl steht,		
25		für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C ₁ -C ₃ -alkyl steht,		
		für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,		
30		für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C ₁ -C ₄ -alkyl steht, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl-, Ethyl-, substituiertes Pyridyloxy-C ₁ -C ₄ -alkyl, Pyrimidyloxy-C ₁ -C ₄ -alkyl und Thiazolyloxy-C ₁ -C ₄ -alkyl steht,		
	R ²	für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C ₁ -C ₁₄ -Alkyl, C ₂ -C ₁₄ -Alkenyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl steht,		
35	R ³ , R ⁴ und R ⁵	oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,		
40		unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkylamino, Di-(C ₁ -C ₄ -Alkyl)-amino, C ₁ -C ₄ -Alkylothio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C ₁ -C ₂ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Fluoralkoxy, C ₁ -C ₂ -Chloralkoxy, C ₁ -C ₂ -Alkylothio, C ₁ -C ₂ -Fluoralkylthio, C ₁ -C ₂ -Chloralkylthio, C ₁ -C ₃ -Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,		
45	R ⁶ und R ⁷	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkoxy, C ₁ -C ₁₀ -Alkoxy-(C ₁ -C ₁₀)alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C ₁ -C ₂₀ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Halogenalkyl oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy substituiertes Benzyl steht,		
	R ⁹	für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂ -Alkyl oder C ₁ -C ₂ -Alkoxy steht,		
50	R ¹⁰	für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.- Butoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Amino, C ₁ -C ₂ -Alkylamino, C ₁ -C ₂ -Dialkylamino steht.		
		Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-2,6-Dichlorphenylacetyl-perhydrochinolin-2-carbonsäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:		



Verwendet man gemäß Verfahren (B) (Variante α) 10-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-undecan-9,11-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

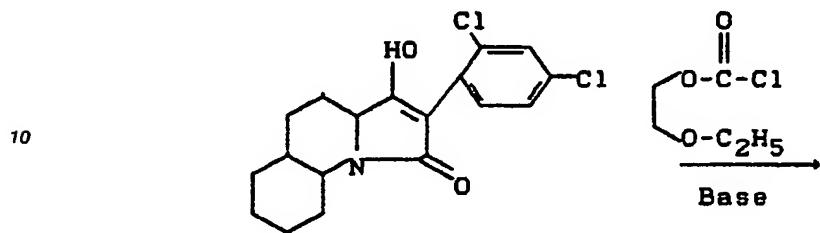


- 35 Verwendet man gemäß Verfahren B (Variante β) 12-(2,4,5-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(8,3,0^{1,10},0^{3,8})-tridecan-11,13-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.



Verwendet man gemäß Verfahren C 12-(2,4-Dichlorphenyl)-1-aza-tricyclo-(8,3,0^{1,10},0^{2,7})-tridecan-11,13-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

5



10

15

20

25

Verwendet man gemäß Verfahren (D_a) 11-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(7,3,0^{1,9},0^{3,8})-dodecan-10,12-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

30

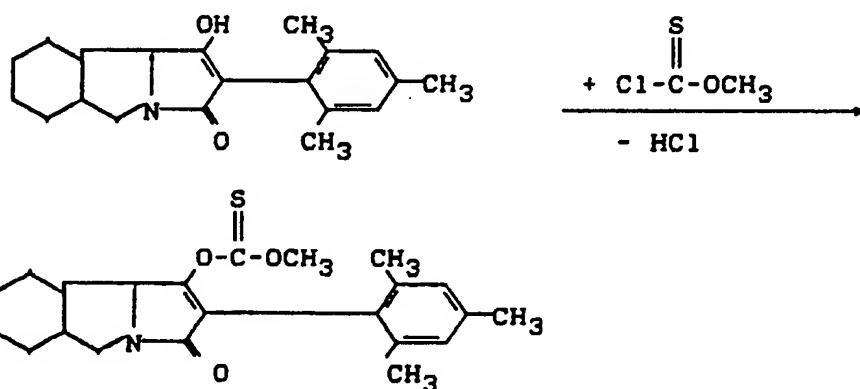
35

40

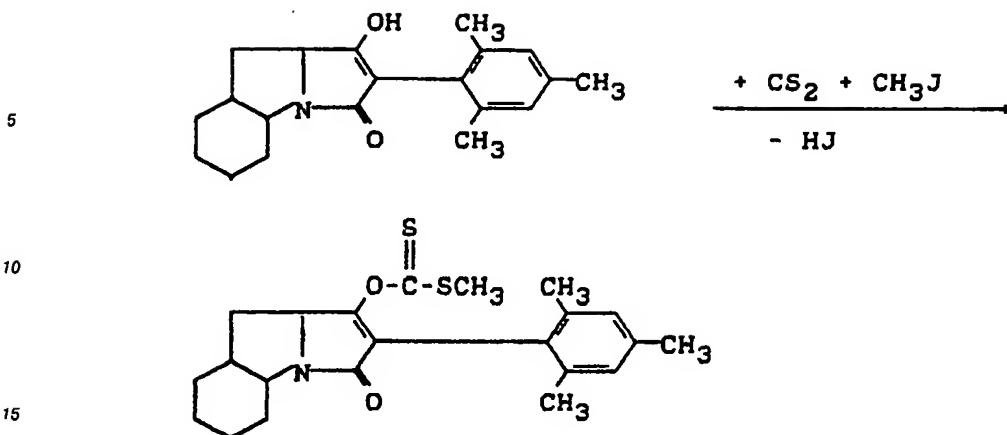
45

50

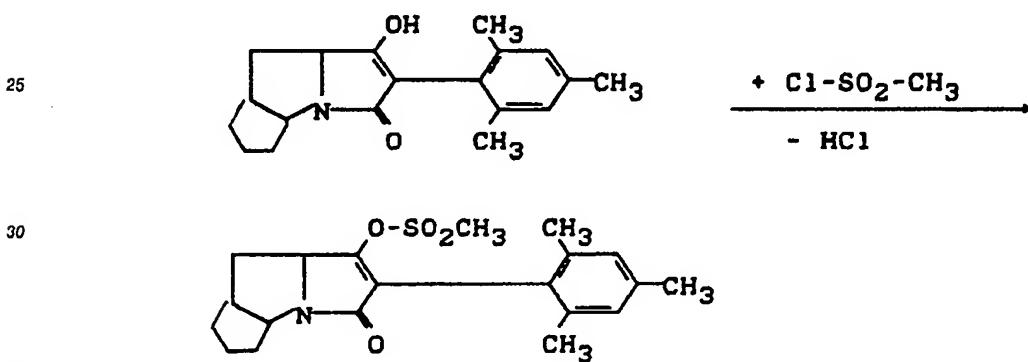
55



Verwendet man gemäß Verfahren (D_b) 11-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1-aza-tricyclo-(7,3,0^{1,9},0^{2,7})-dodecan-10,12-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (E) 10-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-undecan-9,11-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgenden Reaktionsschema wiedergegeben werden:



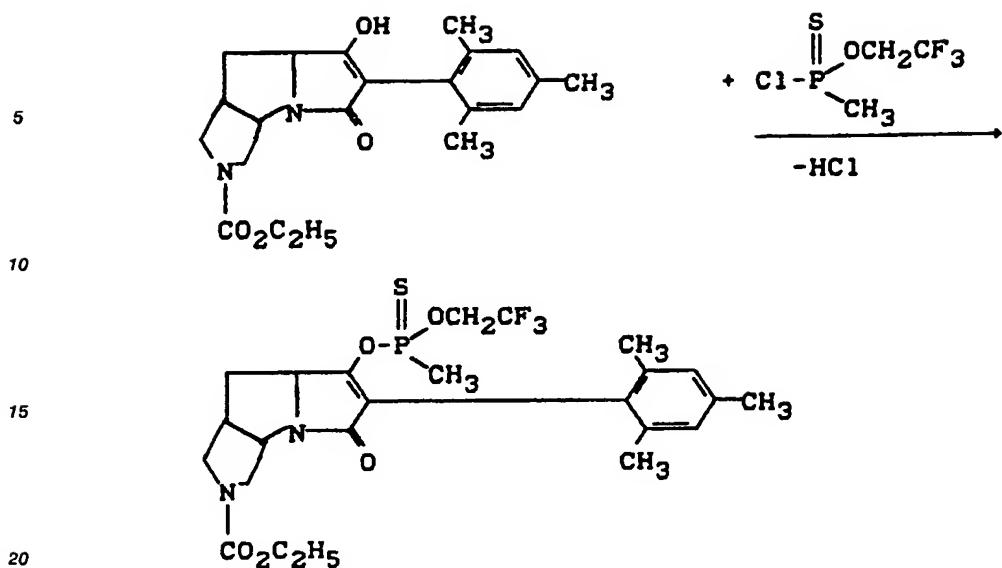
Verwendet man gemäß Verfahren (F) 10-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,4-diaza-(4-N-ethoxycarbonyl)-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-undecan-9,11-dion und Methanthiophosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

40

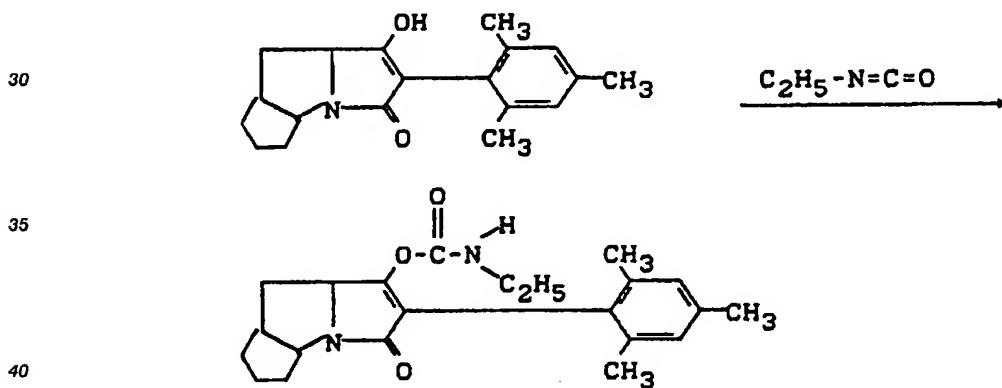
45

50

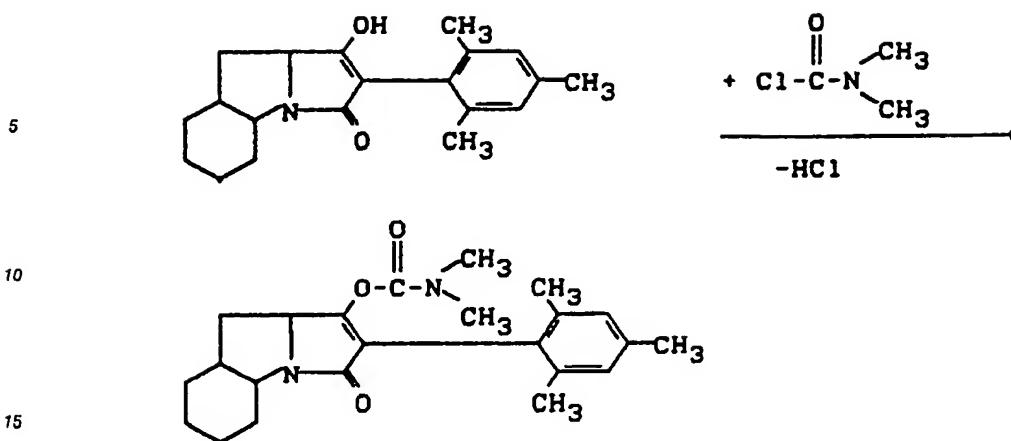
55



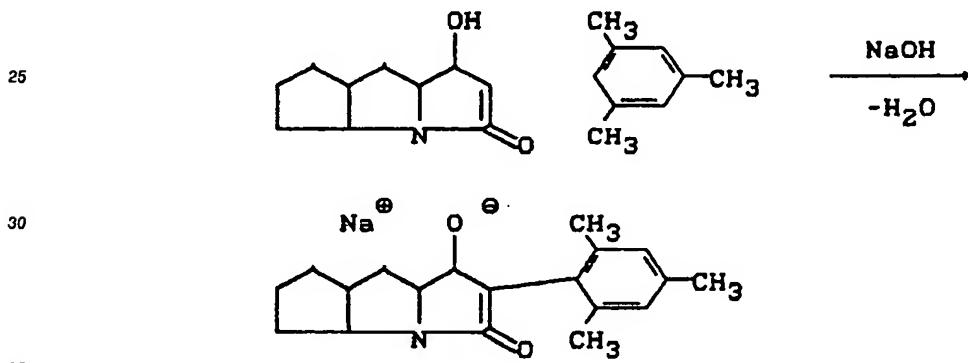
Verwendet man gemäß Verfahren (G_a) 10-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-undecan-9,11-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



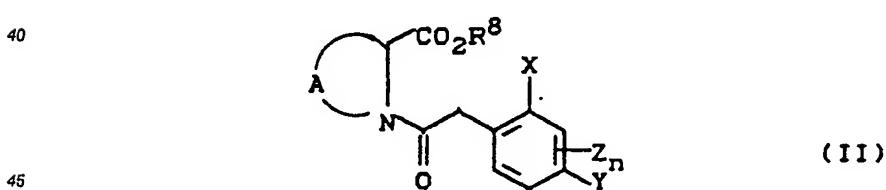
Verwendet man gemäß Verfahren (G_B) 11-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(7,3,0^{1,9},0^{2,7})-dodecan-10,12-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (H) 10-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-undecan-9,11-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch 20 folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Die bei dem obigen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

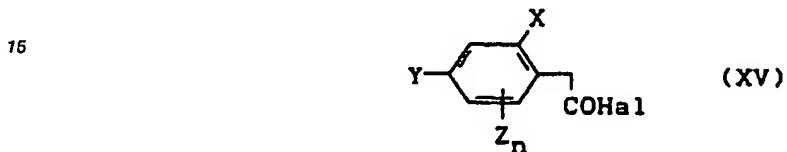


in welcher

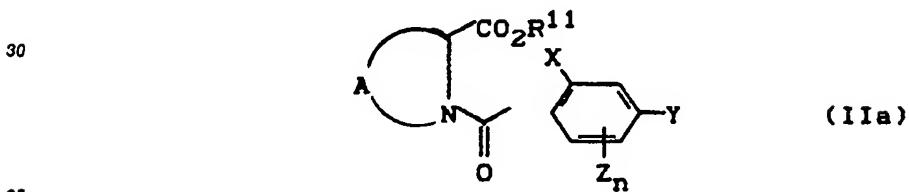
- 50 A, X, Y, Z, n und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben sind bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen. So erhält man z.B. Acyl-aminoäureester der Formel (II), wenn man
- a) Aminosäureester der Formel (XIV)



in welcher
10 R¹¹ für Wasserstoff (XIVa) oder Alkyl (XIVb) steht und
A die oben angegebene Bedeutung hat,
mit Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV)



20 in welcher
X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und
Hal für Chlor oder Brom steht,
25 acycliert (Chem. Reviews 52 237-416 (1953));
oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (IIa),



in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und
40 R¹¹ für Wasserstoff steht,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968).

Verbindungen der Formel (IIa) sind beispielsweise aus den Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV) und Aminosäuren der Formel XIV a) nach Schotten-Baumann (Organikum 9. Auflage 446 (1970) VEB
45 Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin) erhältlich.

Beispielhaft seien folgende Verbindungen der Formel (II) genannt:

1. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4-dichlorphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
2. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,6-dichlorphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
3. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4,6-trichlorphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
- 50 4. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4-dimethylphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
5. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,6-dimethylphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
6. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
7. 7-Aza-bicyclo-(4,3,0)-nonan-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-8-carbonsäureethylester
8. 8-Aza-bicyclo-(5,3,0)-decan-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-9-carbonsäureethylester
9. 3-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
- 55 10. 3-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-7-en-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
11. Indolin-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-2-carbonsäureethylester
12. 9-Aza-bicyclo-(4,3,0)-non-2-en-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-8-carbonsäureethylester

- 13. 8-Aza-bicyclo-(4,3,0)-nonan-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-7-carbonsäureethylester
 - 14. 7-Aza-tricyclo-(4,3,1^{2,5},0^{1,6})-decan-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-8-carbonsäureethylester
 - 15. 1,2-Dihydrochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
 - 16. 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
 - 5 17. Perhydrochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-2-carbonsäureethylester
 - 18. 1,2-Dihydroisochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
 - 19. 1,2,7,8-Tetrahydroisochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-2-carbonsäureethylester
 - 20. Perhydroisochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
 - 10 21. Perhydroindol-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-2-carbonsäureethylester
 - 22. 2,7-Daza-7-(ethoxycarbonyl)-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-3-carbonsäureethylester
 - 23. 10-Aza-tricyclo-(7,3,0^{1,8},0^{3,8})-dodecan-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-11-carbonsäureethylester
 - 24. 10-Aza-tricyclo-(7,3,0^{1,8},0^{2,7})-dodecan-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-11-carbonsäureethylester.
- Verbindungen der Formel XIV, in welcher
- 15 A, B und R¹¹ die oben angegebene Bedeutung haben sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich (Henning, R., Urbach, H., Tetrahedron Lett. 24, 5339-5342 (1983); EP-A-52 870; US-A-4 291 163; EP-A-173-199 ; Urbach, H. Henning, R. Tetrahedron Lett. 26, 1839-1842 (1985).

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (II) in welcher A, X, Y, Z, 20 n und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, 25 außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallocide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und 30 Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 oder TDA 1 eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natrium-methylat, Natriummethyлат und Kalium-tert.-butyлат einsetzbar.

35 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 250 °C, vorzugsweise zwischen 50 °C und 150 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der 40 Formeln (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschub (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Adogen 464 = Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid
TDA 1 = Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin

45 Das Verfahren (B α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) bei Verwendung der Säurehalogenide alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, 50 außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

55 Verwendet man die entsprechenden Carbonsäurehalogenide so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diaza-bicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hüning-Base und N,N-Dimethylanilin, ferner Erdalkalime-

taloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

- Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) auch bei der Verwendung von Carbonsäurehalogeniden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- Das Verfahren (B β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehydriden der Formel (IV) umsetzt.

- Verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) als Reaktionskomponente der Formel (IV) Carbonsäureanhydride, so können als Verdünnungsmittel vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im Übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäurehydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

- Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) auch bei der Verwendung von Carbonsäureanhydriden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V) umsetzt.

- Verwendet man die entsprechenden Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBC, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calcium-oxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

- Bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester als Carbonsäure-Derivate der Formel (V) können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden, Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20 °C und +100 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 50 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester der Formel (V) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt dann nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

- Beim Herstellungsverfahren D_a setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VII) bei 0 bis 120 °C, vorzugsweise bei 20 bis 60 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungs-

- mittel in Frage, wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide,
 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.
 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B.
- 5 Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.
 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.
- 10 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.
 Beim Herstellungsverfahren D₈ setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50 °C und insbesondere bei 20 bis 30 °C.
- 15 Oft ist es zweckmäßig zunächst aus der Verbindung der Formel (II) durch Zusatz eines Deprotonierungsmittels (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (II) solange mit Schwefelkohlenstoff um bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Röhren bei Raumtemperatur.
 Die weitere Umsetzung mit dem Alkyhalogenid der Formel (VIII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70 °C
 20 und insbesondere bei 20 bis 50 °C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkyhalogenid eingesetzt.
 Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.
 Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.
 Beim Herstellungsverfahren E setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol
- 25 Sulfonsäurechlorid (VIII) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.
 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.
 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.
 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.
 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.
 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.
- 35 Beim Herstellungsverfahren E kann gegebenenfalls unter Phasen-Transfer-Bedingungen gearbeitet werden (W.J. Spillane et. al.; J. Chem. Soc., Perkin Trans I, (3) 677-9 (1982)). In diesem Fall setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel a) 0,3 bis 1,5 mol Sulfonsäurechlorid VIII, bevorzugt 0,5 mol bei 0 °C bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.
 40 Als Phasen-Transfer-Katalysatoren können alle quartären Ammoniumsalze verwendet werden, vorzugsweise Tetraoctylammoniumbromid und Benzyltriethylammoniumchlorid. Als organische Lösungsmittel können in diesem Fall alle unpolaren inerten Lösungsmittel dienen, bevorzugt werden Benzol und Toluol eingesetzt.
 Beim Herstellungsverfahren F setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Struktur (Ie) auf 1 Mol der
 45 Verbindung (Ia), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei Temperaturen zwischen -40 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen -10 und 110 °C um.
 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen aller inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.
 Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid
- 50 eingesetzt.
 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.
 Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Beim Herstellungsverfahren G_a setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel Ia ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (X) bei 0 bis 100 °C, vorzugsweise bei 20 bis 50 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

5 Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren G_b setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid bzw. Thiocarbamidsäurechlorid der Formel (XI) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

10 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen aller inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie 15 z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird 20 bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

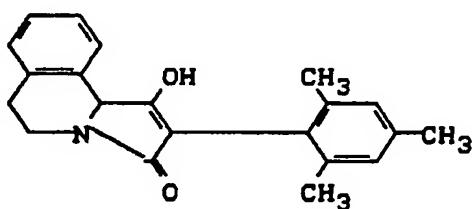
Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Metallhydroxiden (XII) oder Aminen (XIII) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser 25 eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20 °C und 100 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 50 °C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) bzw. (XII) oder (XIII) im allgemeinen in angenehrt äquimolaren Mengen verwendet. Es ist jedoch auch 30 möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittel einengt.

Beispiel 1

35



3,6 g (0,12 Mol) Natriumhydrid (80%ige Suspension) werden in 60 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rückfluß werden 30,9 g (0,085 Mol) 1,2,7,8-Tetrahydroisochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-2-carbonsäureethylester gelöst in 90 ml abs. Toluol zugetropft und unter Dünnschicht-Chromatographie-Kontrolle 60 weitergeführt. Nach Beendigung der Reaktion wird überschüssiges Natriumhydrid mit Ethanol vernichtet und der Ansatz einrotiert. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf, säuert mit konzentrierter Salzsäure bei 0-20 °C an, saugt ab und trocknet im Vakuum über P₂O₅. Die Reinigung erfolgt durch Auskochen mit Methyl-tert.-butyl-Ether/n-Hexan. Auf diese Weise erhält man 19,43 g (= 71,1 % der Theorie) 1-Aza-12-(2,4,6-trimethylphenyl)-tricyclo-(8,3,0^{1.10},0^{4.9})-tridecan-4,6,8-trien-11,13-dion vom Schmelzpunkt 78 °C.

55

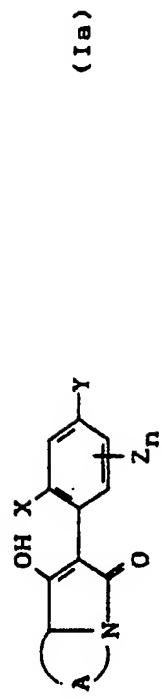
Analog wurden erhalten:

Tabelle 15
10
15
20
25
30
35
40

45

50

55



Bsp. Nr.	X	Y	Zn	Fp. °C
2	C1	C1	H	
3	C1	H	6-C1	
4	CH3	CH3	H	
5	CH3	H	6-CH3	
6	CH3	CH3	6-CH3	> 230

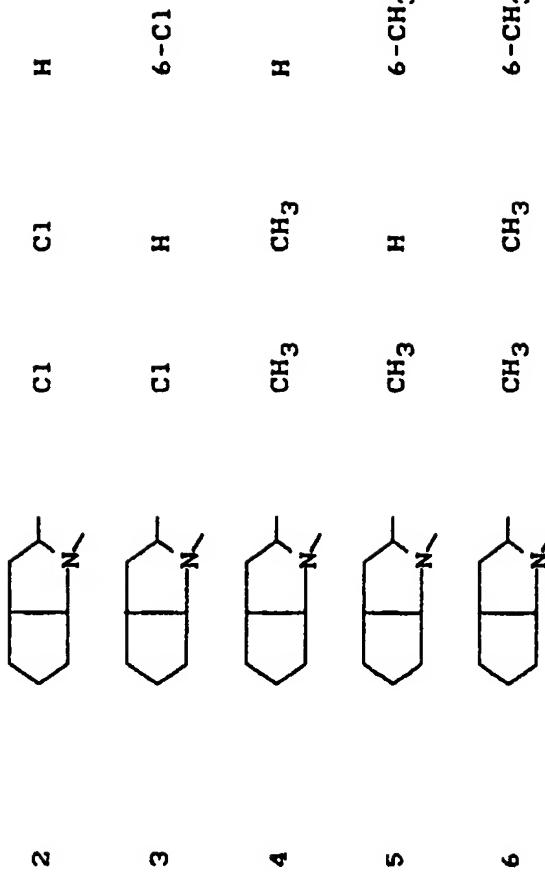
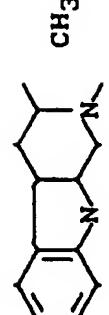
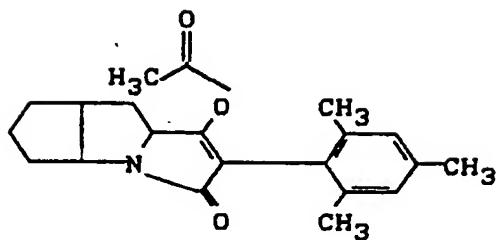


Tabelle 1 (Fortsetzung)
Bsp. Nr.

Bsp. Nr.	A	X	Y	Zn	Fp, °C
7		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	151
8		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	> 230
9		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	204
10		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	146
11		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	
11a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	165

Bsp. Nr.		X	Y	Zn	Fp, °C
11b		CH ₃		6-CH ₃	>220
11c		CH ₃		6-CH ₃	>220

45 Beispiel 12



5,95 g (20 mmol) 1-Aza-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion suspendiert in 70 ml Methyl-tert.-butyl-Ether werden mit 1,63 ml absolutem Pyridin und 3,4 ml (20 mmol) Hünig-Base versetzt. Bei 0-10 °C tropft man 1,5 ml (20 mmol) Acetylchlorid in 5 ml Methyl-tert.-butyl-Ether zu, röhrt 15 Minuten nach, filtriert den Niederschlag ab, rotiert im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand an 5 Kieselgel mit Cyclohexan-Essigester 1:1. Nach Kristallisation aus n-Hexan erhielt man 4,7 g (= 69,2 % der Theorie) 1-Aza-9-acetoxytricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-10-(2,4,6-(trimethylphenyl)-9-undecan-11-on vom Schmelzpunkt 100 °C.

Analog erhält man

10

15

20

25

30

35

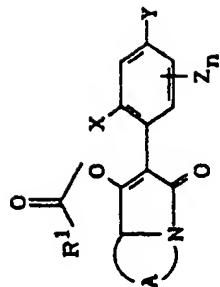
40

45

50

55

Tabelle 2



Bsp. Nr.	X	Y	Zn	R ¹	Rp. °C
13	C1	C1	H	CH ₃ -	104
14	"	C1	H	(CH ₃) ₃ C-	61
15	"	C1	H	CH ₃ -	185
16	"	C1	H	6-C1	(CH ₃) ₃ C-
17	"	CH ₃	CH ₃	H	132
18	"	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C-
19	"	CH ₃	H	6-CH ₃	CH ₃ -

45 40 35 30 25 20 15 10 5

50
55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

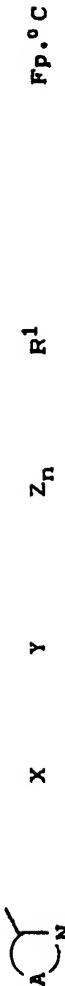
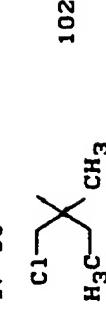
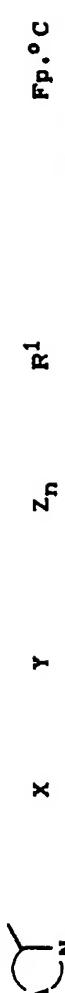
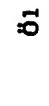
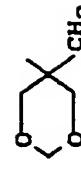
Bsp. Nr.		X	Y	Zn	R ¹	Fp. °C
20		CH ₃	H	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	
20a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ CH ₂ -	
21	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	01
22	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	104
23	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	01
23a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	01
24	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -C(CH ₃) ₂	01
25	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	01
26	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-C(CH ₃) ₂	98
27	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ -	01
27a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₁₇ H ₃₅ -	01
28	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		102

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Zn	R ¹	Fp. °C
29		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C1- 	5
30	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H ₃ C-O- 	01
31	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H ₃ C-O- 	01
32	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H ₃ C- 	120
33	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H ₃ C-S-CH ₂	
34	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		121

5

10

16

20

26

30

40

45

50

55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Zn	R ¹	Fp, °C
34a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		δ1
34b	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		113
34c	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		δ1
35		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		125

5

10

15

20

25

30

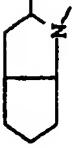
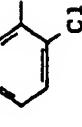
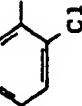
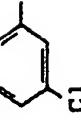
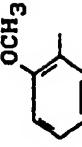
40

45

50

55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Zn	R ¹	Fp, °C
35a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		69
35b	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	 C1	81
35c	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	 C1	Harz
35d	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	 C1	125
36	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		75

5
10
15
20
25
30
35
40
45

50
55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Zn	R ¹	Fp, °C
37		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		83
38	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		146
39		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	194

Table 2 (Continued)

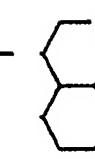
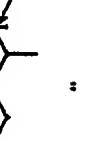
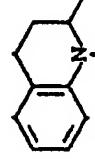
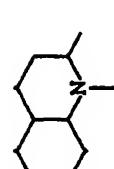
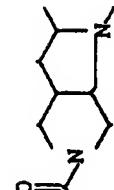
Bsp. Nr.		X	Y	Zn	R ¹	Fp, °C	
						40	41
40		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-		
41		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃		
42	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	153	
43		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -		
44	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-		
45		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -		

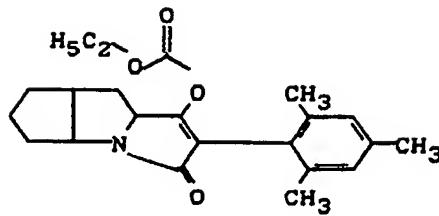
Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Zn	R ¹	Fp, °C
46		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	148
47		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	81
48	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	81
48a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	180
48b		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	90

Beispiel 49

50

55



5,95 g (20 mmol) 1-Aza-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion suspendiert in 70 ml Methyl-tert.-butyl-Ether werden mit 1,63 ml absolutem Pyridin und 3,4 ml (20 mmol) Hünig-Base versetzt. Bei 0-10 °C tropft man 2 ml (20 mmol) Chlorameisensäureethylester in 5 ml Methyl-tert.-butyl-Ether zu, röhrt 15 Minuten nach, filtriert den Niederschlag ab, rotiert im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Cyclohexan-Essigester 1:1. Man erhält 6,1 g (=82,5 % der Theorie) 1-Aza-9-ethoxycarbonyloxy-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-10(2,4,6-trimethylphenyl)-9-undecan-11-on als gelbes Öl.

Analog erhält man:

Bsp. Nr.	A	x	y	z _n	L	M	R ²	Fp. °C
50		C1	C1	H	0	0	C₂H₅-	89
50a	"	C1	C1	H	0	0	(CH₃)₂CH-	100
50b	"	C1	C1	H	0	0	(CH₃CH₂-CH₃)-	91
51	"	C1	H	6-C1	0	0	C₂H₅-	98
51a	"	C1	H	6-C1	0	0	(CH₃)₂CH-	132
51b	"	C1	H	6-C1	0	0	CH₃CH₂-CH₃-	65

Tabelle 3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3 (Fortsetzung)

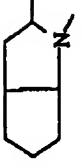
Bsp. Nr.	A	X	Y	Zn	L	M	R ²	Fp. °C
52		CH ₃	H	0	0	0	C ₂ H ₅ -	
53		CH ₃	H	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ -	
54	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	CH ₃ -	81
55	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₂ CH-	104

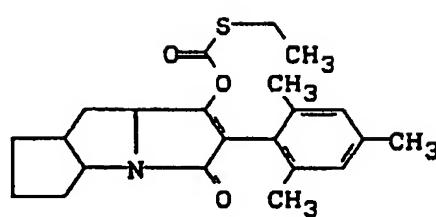
Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Zn	L	M	R ²	Fp. °C
45								5
46								10
47								15
48								20
49								25
50								30
51								35
52								40
53								45
54								50
55								55
56		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	78
57	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ -CH-CH ₃	82
58	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₃ C-	
59	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	107
60	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0		61
60a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0		61
61	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ O-	61
62	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ O-	
63	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0		61

Tabelle 3 (Fortsetzung)

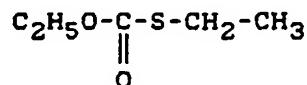
Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	L	M	R ²	Fp. °C
63a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0		01
63b	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ O	01
63c	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₃ H ₇ O	01
63d	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₂ CHO	01
63e	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ O	01

Versuchsbeschreibung / Beispiel Nr. 64



2,97 g 1-Aza-tricyclo-(6.3.0^{1,8}0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion und 20 ml absolutes Dimethylformamid werden mit 0,3 g Natriumhydrid (80%ig) versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung kühlt man auf 10 °C ab und gibt 1,5 ml (0,014 mol)

5



10

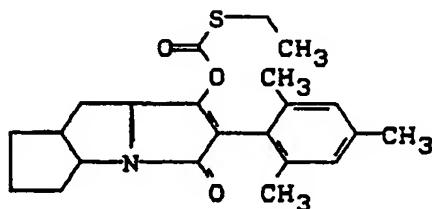
zu. Dann lässt man einige Stunden röhren, nimmt in 100 ml Wasser auf, extrahiert dreimal mit Methylenchlorid und wäscht einmal mit 40 ml 5%iger Salzsäure, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein.

Ausbeute 2,73 g (71% d. Th.) der Titelverbindung
Fp: 112 °C.

15

Versuchsbeschreibung / Beispiel Nr. 64c

20



25

2,97 g 0,01 mol) 1-Aza-tricyclo-(6.3.0^{1,8}0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion und 20 ml 30 absolutes Dimethylformamid werden mit 0,3 g Natriumhydrid (80%ig) versetzt. Wenn die Wasserstoffentwicklung beendet ist, gibt man 3 ml (0,01 mol) Schwefelkohlenstoff zu und lässt 3 Stunden bei Raumtemperatur röhren. Weiterhin gibt man 3 ml (0,05 mol) Methyljodid zu und lässt einige Stunden bei Raumtemperatur röhren. Schließlich nimmt man in 100 ml Wasser auf, extrahiert dreimal mit Methylenchlorid, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein.

35 Ausbeute 1,77 g der Titelverbindung (46% d. Th.)
Fp: 90-91 °C.

40

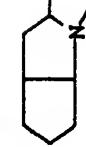
45

50

55

45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55

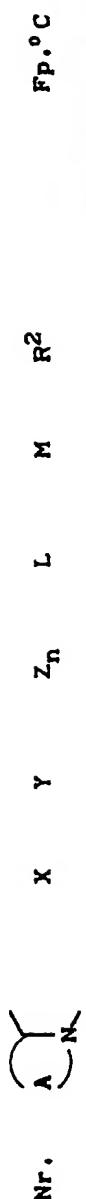
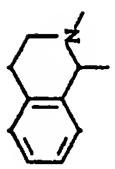
Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Zn	L	M	R ²	Fp. °C
64		CH ₃	6-CH ₃	O	S	C ₂ H ₅ -		112
64a	"	CH ₃	6-CH ₃	O	S	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -		81
64b	"	CH ₃	6-CH ₃	O	S			105
64c	"	CH ₃	6-CH ₃	S	S	CH ₃ -		90-91
64d	"	CH ₃	6-CH ₃	S	S	C ₂ H ₅ -		94-95
64e	"	CH ₃	6-CH ₃	S	S	(CH ₃) ₂ CH-		80-81

50

55

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Zn	L	M	R ²	Fp, °C
65		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ -	
66	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₂ CH-	
67	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	
68		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ -	
69		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₂ CH-	
70		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ -	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

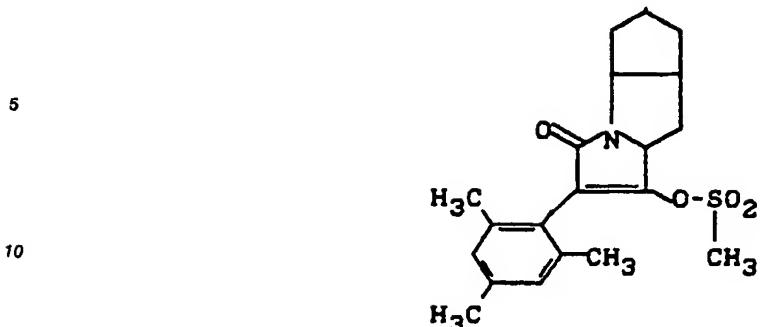
50

55

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Zn	L	M	R ²	Fp, °C
5								
10								
15								
20								
25								
30								
35								
40								
45								
50								
55								
71		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₂ CH-	
72		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ -	
73	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₂ CH-	
74		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ -	
75	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₂ CH-	
76	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ -CH- CH ₃	
76a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	CH ₃ -	180

Versuchsbeschreibung / Beispiel Nr. 72



15 3,56 g 1-Aza-tricyclo-(6.3.0^{1,8}0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion und 20 ml absolutes Dimethylformamid versetzt man mit 0,3 g Natriumhydrid (80%ig). Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung kühlte man auf 10 °C ab, gibt 1,6 g (0,014 mol) Methansulfonsäurechlorid hinzu und lässt eine Stunde bei Raumtemperatur röhren. Man röhrt in 100 ml Wasser ein, extrahiert dreimal mit Methylenechlorid,
20 wäscht einmal mit 40 ml 5%iger Salzsäure, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein. Ausbeute: 2,80 g (75% d. Th.) der Titelverbindung.
Fp: 149 °C.

25

30

35

40

50

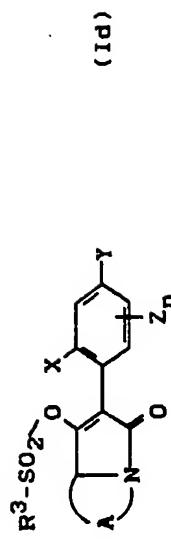
55

Tabelle 4

5
10
15
20
25
30
35
40
45

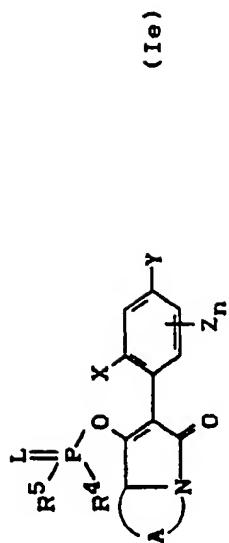
50

55

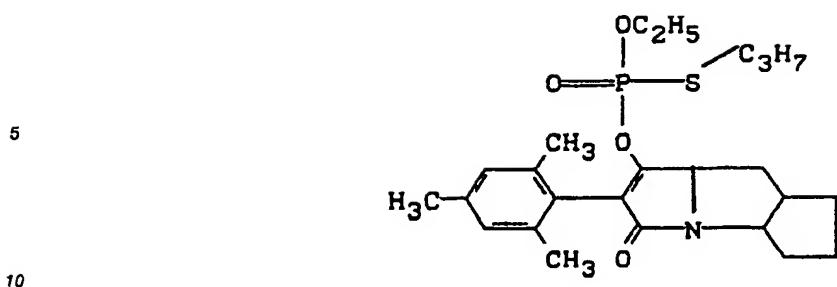


Bsp. Nr.		X	Y	Zn	R^3	$mp^\circ C$
77		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	149
78	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
79	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
80	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
81	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

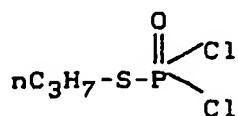
Tabelle 5

Bsp. Nr.	X	Y	Zn	L	R4	R5	Fp.
82		CH ₃	6-CH ₃	S	CF ₃ CH ₂ O-	CH ₃	
83	"	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅ -O-	C ₃ H ₇ -S-	
84	"	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -O-	C ₂ H ₅ -S-	
85	"	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -O-	(CH ₃) ₂ CH-S-	
86	"	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -O-	C ₂ H ₅ \ CH ₃ / CH-S-	



6,5 g (0,034 mol) der Verbindung

15



20

werden in 100 ml Toluol vorgelegt und mit 5,2 ml (0,037 mol) Triethylamin versetzt. Danach werden bei -5° bis 0°C 1,6 g Ethanol (0,034 mol) in 10 ml Toluol zugetropft. Man lässt 2 Stunden bei Raumtemperatur nachröhren. Dann werden 5,2 ml Triethylamin zugetropft und 10 g 1-Aza-tricyclo-(6.3-0^{1,8}, 0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion zugegeben und in üblicher Art und Weise aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch Abfiltrieren über eine Kieselgelfritte (Toluol:Aceton 8:2). Ausbeute: 8,20 g der Titelverbindung (52% d. Th.)
 $n_D^{20} = 1,5600$.

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		x	y	z _n	L	R ⁴	R ⁵	Fp.
87		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	C ₂ H ₅ -O-	C ₂ H ₅ -S-	
87a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	C ₂ H ₅ -O-	C ₃ H ₇ -S-	
88	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	C ₂ H ₅ -O-	(CH ₃) ₂ CH-S-	
89	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	C ₂ H ₅ -O-	C ₂ H ₅ \ CH-S- CH ₃	
89a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	CH ₃ -O-	128
89b	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	CH ₃ -O-	128
89c	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	C ₂ H ₅ -S-	81
89d	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	C ₃ H ₇ -S-	109
89e	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-S-	
								$n\delta^o : 1.581$

- 85 -

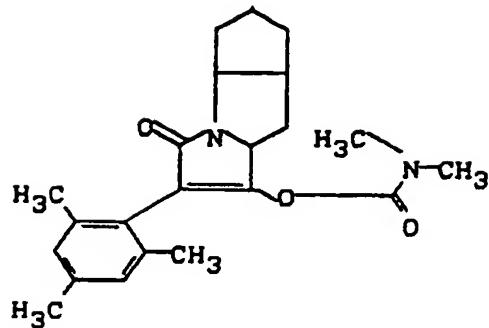
Tabelle S (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	L	R ⁴	R ⁵	Fp.
89f		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	=C₂S-	79
89g	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	C ₄ H ₉ -S-	88
89h	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -S-	91
89i	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	(CH ₃) ₃ C-S-	nδ ⁰ : 1.568
89j	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -S-	61
89k	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-(CH ₂) ₂ -S-	61
89l	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -S-	65
89m	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH-S-	nδ ⁰ : 1.573
89n	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃ -S-	nδ ⁰ : 1.5634
89o	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C-	104

Versuchsbeschreibung/Beispiel Nr. 90

5

10



15 3,56 g 1-Aza-tricyclo-(6.3.0^{1,8,0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion und 15 ml absolutes Dimethylformamid werden mit 0,3 g Natriumhydrid (80%ig) versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung kühlt man auf 10 °C ab und gibt 1,6 g N,N-Dimethylcarbamidsäurechlorid zu. Anschließend lässt man 1 Stunde bei 80 °C röhren.}

Man röhrt in 35 ml 1%iger NaOH ein, extrahiert dreimal mit Methylenchlorid, wäscht einmal mit 20 15%iger Salzsäure, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein.

Ausbeute: 1,37 g (39%. d. Th.) der Titelverbindung.

Fp: 149 °C

25

30

35

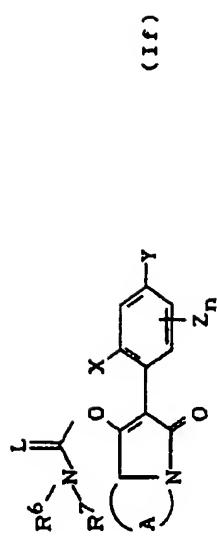
40

45

50

55

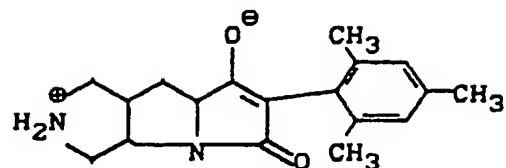
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 6Beispiel 96

Bsp. Nr.	$\text{A} \begin{cases} \diagdown \\ \diagup \end{cases}$	X	Y	Zn	R6	R7	Fp.
90		CH3	CH3	6-CH3	O	CH3-	149
91	"	CH3	CH3	6-CH3	S	CH3-	78
92	"	CH3	CH3	6-CH3	O	CH2=CHCH2-	
93	"	CH3	CH3	6-CH3	O	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ $(\text{CH}_2)_2-$	
94	"	CH3	CH3	6-CH3	S	$-(\text{CH}_2)_5-$	
95	"	CH3	CH3	6-CH3	S	C2H5-	

55

5



10 7,41 g (20 mmol) 1,4-Diaza-4-N-(ethoxycarbonyl)-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-
undecan-9,11-dion werden in 100 ml Wasser mit 15,78 g (50 mmol) Bariumhydroxid-octahydrat 10 Stunden
lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden portionsweise 6,9 g (50 mmol) Kaliumcarbonat
zugefügt. Nach 15 Minuten saugt man ab, wäscht mit 20 ml Wasser nach und stellt das Filtrat mit 1N
Salzsäure auf pH 7 ein. Man saugt erneut ab und trocknet im Vakuum. Auf diese Weise erhält man 5,18 g
15 (= 86,9 % der Theorie) des inneren Salzes obiger Struktur vom Schmelzpunkt > 230 °C als farbloses
Pulver.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 7

Bsp. Nr.	X	Y	Zn	E [⊕]	
				CH ₃	6-CH ₃
97		"			
98		"			
99		"			

Zwischenprodukte

Beispiel: 1A

5

10

17,4 g (85 mmol) 1,2,7,8-Tetrahydroisochinolin-2-carbonsäureethylester werden in 130 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt, mit 11,9 ml (85 mmol) Triethylamin versetzt und bei 0 bis 10 °C 16,7 g (85 mmol) Mesitylenessigsäurechlorid hinzugeropft. Nach 30 Minuten röhrt man in 400 ml Eiswasser und 100 ml 1N Salzsäure ein, extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet und rotiert im Vakuum ein. Man erhält 30,9 g (= 99,5 % der Theorie) 1,2,7,8-Tetrahydroisochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester als gelbes Öl.

20

25

30

35

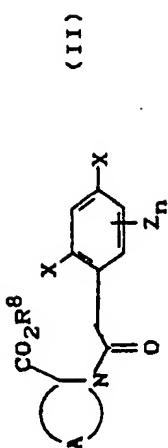
40

45

50

55

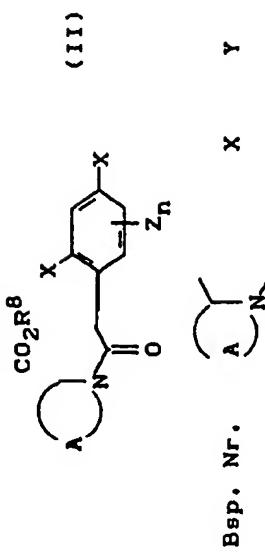
In Analogie wurden hergestellt:



Bsp. Nr.	X	Y	Zn	R8	Fp. °C
2A	CH3	CH3	6-CH3	C2H5	61
3A	CH3	CH3	6-CH3	C2H5	61
4A	CH3	CH3	6-CH3	C2H5	61
5A	CH3	CH3	6-CH3	C2H5	61
6A	CH3	CH3	6-CH3	C2H5	61

	Bsp. Nr.	CO_2R^8	(III)	X	γ	Z_n	R^8	$\text{Fp.}^\circ\text{C}$	
5									
10									
15									
20									
25									
30									
35									
40									
	7A								
	8A								
	9A								
	10A								

In Analogie wurden hergestellt:



- Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütetoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten und Spinnentieren die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene sektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:
- Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.
 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.
 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.
 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.
 50 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.
 Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.
 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blatella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.
 55 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.
 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..
 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp.

- Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp., Damalinea spp.
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.
- 5 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.
- 10 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocoptis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis,
- 15 15 Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbum psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- 20 25 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gasterophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..
- Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.
- Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae,
- 30 35 35 Eriophyes ribis, Phyllocoptuta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten und Endoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räubermilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Flöhe und endoparasitisch lebende Würmer.
- 40 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliant, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewandten Menge ab.
- 45 Charakteristisch für die erfindungsgemäßen Verbindungen ist, daß sie eine selektive Wirksamkeit gegen monokotyle Unkräuter im Vor- und Nachlaufverfahren (Pre- und Postemergence) bei guter Kulturflanzenverträglichkeit aufweisen.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:
- 50 50 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.
- Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum,
- 55 55 Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.
- Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.
- Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B.

auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölbaum-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

- 5 Dabei zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe neben einer hervorragenden Wirkung gegen Schadpflanzen gute Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, Baumwolle, Sojabohnen, Citrusfrüchten und Zuckerrüben, und können daher als selektive Unkrautbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, 10 Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverpackselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit 15 Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol, oder Alkynaphthalidine,

- 20 chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfaktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutyleketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkyarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, 35 Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysat; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfatablaugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

- Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden oder Fungiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

- 55 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Beispiel A

Tetranychus-Test (resistant)

- 5 Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.
 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden. (60), (12), (22), (25), (47), (48).

Beispiel B

Nephrotettix-Test

- 20 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether
 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 25 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (*Nephrotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.
 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.
 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (6), (12), (22), (25), (47), (48), (49).

Beispiel C

- 35 Pre-emergence-Test
- Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
- 40 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant.
- 45 Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:
 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100 % = totale Vernichtung
- 50 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (6), (10), (12), (22), (49).

Beispiel D

Post-emergence-Test

- Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung wurde 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel vermischt, die angegebene Menge Emulgator zugegeben und das Konzentrat anschließend mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt.

- Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5-15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

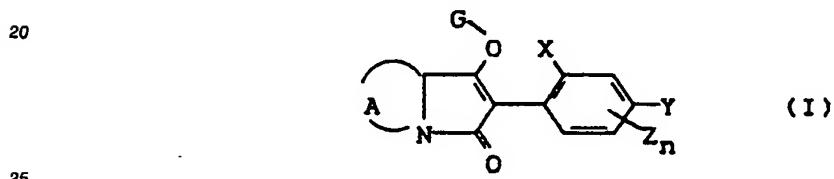
Es bedeuten:

- 10 0 % = Keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (6), (10), (12), (22), (49).

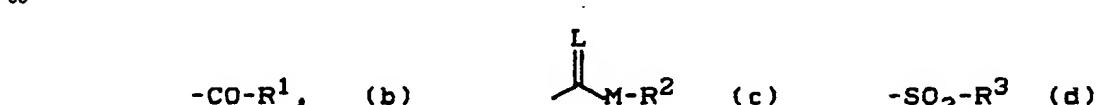
15 Patentansprüche

1. Polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)



in welcher

- A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
30 X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
n für eine Zahl von 0-3 steht,
G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen
35

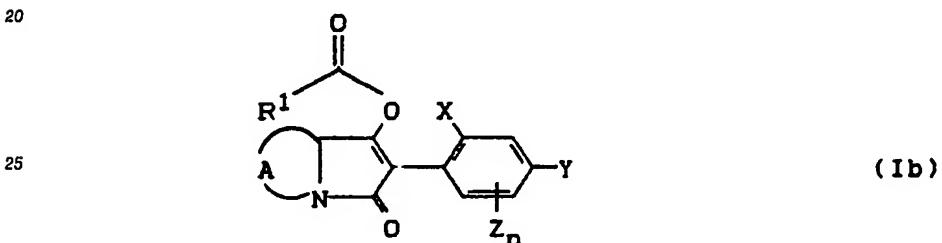
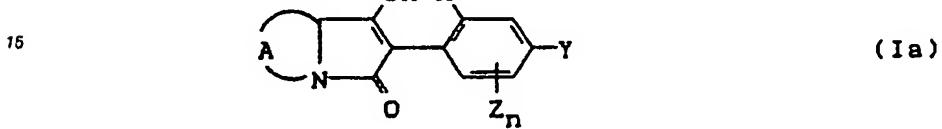


- steht,
in welchen
- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetarylalkyl steht und
55 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

5 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen oder wobei R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylenrest stehen.

- 10 2. Polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine der folgenden Strukturen (Ia) bis (Ig) handelt:



30

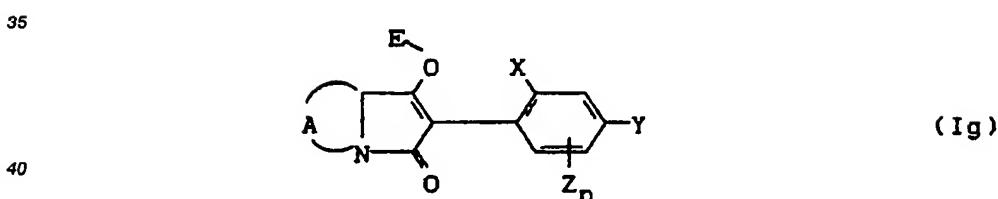
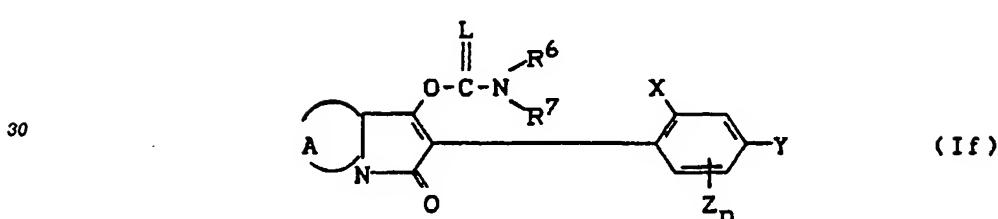
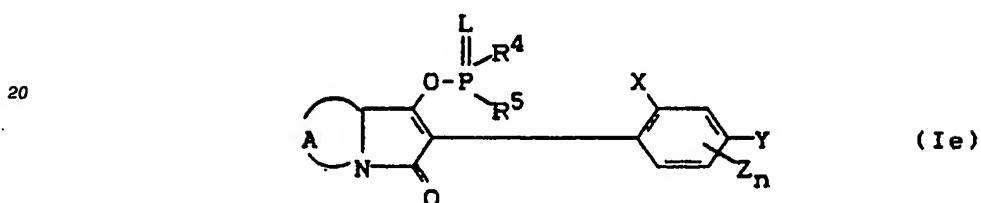
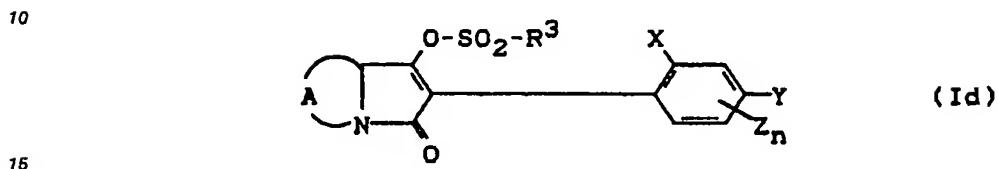
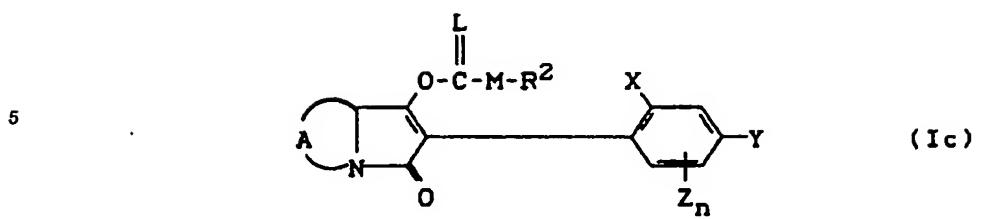
35

40

45

50

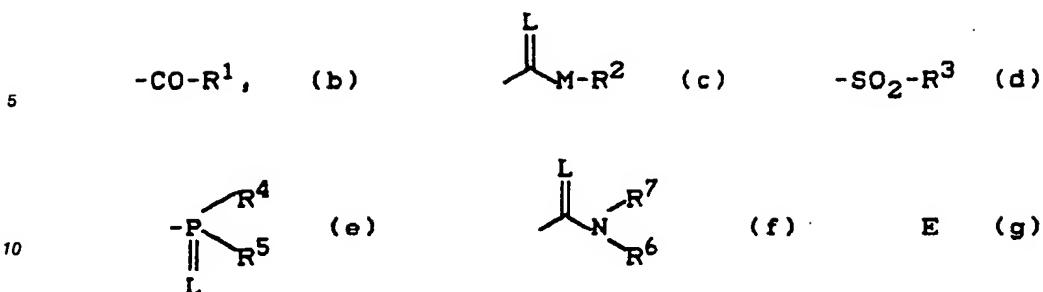
55



worin
45 A, E, L, M, X, Y, Z_n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

3. Polycyclische 3-Arylpiperidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1,
in welcher

- 50 A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
55 n für eine Zahl von 0-3 steht,
G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

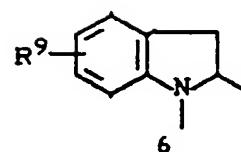
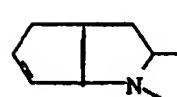
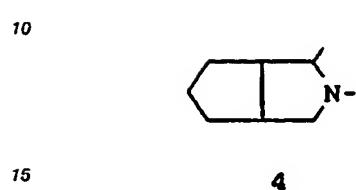
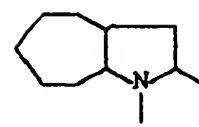
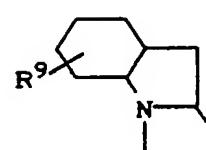
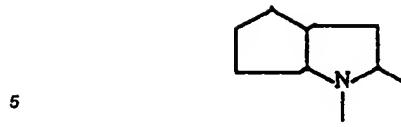


	steht, in welchen	
15	E	für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
	L und M	für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
	R ¹	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl, C ₁ -C ₈ -Alkylthio-C ₂ -C ₈ -alkyl, C ₁ -C ₈ -Polyalkoxyl-C ₂ -C ₈ -alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
20		für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₆ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl;
		für gegebenenfalls durch Halogen-, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy-, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl-, C ₁ -C ₆ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C ₁ -C ₆ -alkyl steht,
25		für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C ₁ -C ₆ -Alkyl substituiertes Hetaryl steht,
		für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C ₁ -C ₆ -Alkyl-substituiertes Phenoxy-C ₁ -C ₆ -alkyl steht,
30		für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C ₁ -C ₆ -Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C ₁ -C ₆ -Alkyl steht,
	R ²	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl, C ₁ -C ₈ -Polyalkoxyl-C ₂ -C ₈ -alkyl steht,
35		für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
	R ³ , R ⁴ und R ⁵	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₈ -Alkyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxy, C ₁ -C ₈ -Alkylamino, Di-(C ₁ -C ₈)-Alkylamino, C ₁ -C ₈ -Alkylthio, C ₂ -C ₅ -Alkenylthio, C ₂ -C ₅ -Alkinylthio, C ₃ -C ₇ -Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Halogenalkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkylthio, C ₁ -C ₄ -Halogenalkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
40		unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy, C ₂ -C ₈ -Alkenyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy-C ₁ -C ₂₀ -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₂₀ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl oder C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Halogenalkyl oder C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C ₂ -C ₆ -Alkylenring stehen.
45	R ⁶ und R ⁷	

- 50 4. Polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppierung



für eine der folgenden Bedeutungen 1 bis 29 steht:



20

25

30

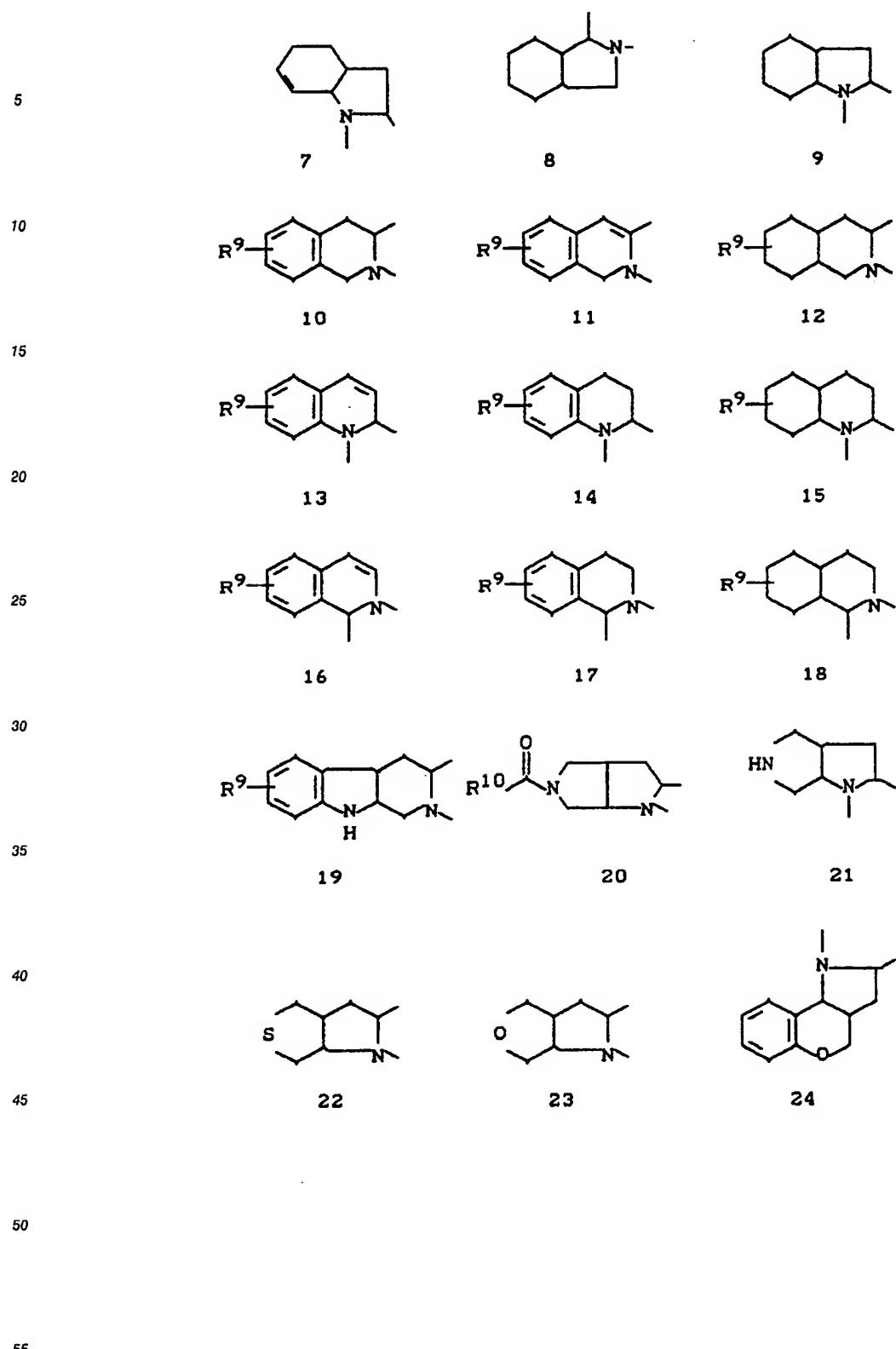
35

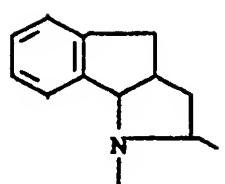
40

45

50

55

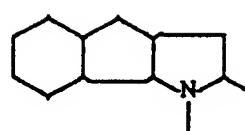




5



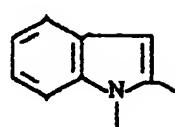
26



37



10

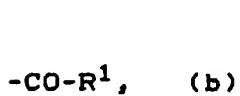


15

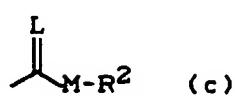
28

29

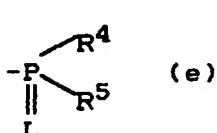
- X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



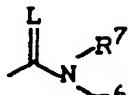
25



$$-\text{SO}_2-\text{R}^3 \quad (\text{d})$$



30



(f) oder E (g)

steht,
in welchen

	E	für ein Metallionäquivalent oder ein Ammonium steht
40	L und M	jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
	R ¹	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C ₁ -C ₁₆ -Alkyl, C ₂ -C ₁₆ -Alkenyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₁₆ -Alkythio-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ ,C ₆ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl und Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
45		für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht,
		für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C ₁ -C ₄ -alkyl steht,
50		für gegebenenfalls durch Halogen und C ₁ -C ₆ -Alkyl-substituiertes Hetaryl steht, für gegebenenfalls durch Halogen- und C ₁ -C ₄ -Alkyl-substituiertes Phenoxy-C ₁ -C ₅ -alkyl steht,
		für gegebenenfalls durch Halogen, Amino, C ₁ -C ₄ -Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C ₁ -C ₅ -alkyl steht,
55	R ²	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C ₁ -C ₁₆ -Alkyl, C ₂ -C ₁₆ -Alkenyl, C ₁ -C ₁₆ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₆ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl steht, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₃ -Alkoxy, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
	R ³ , R ⁴ und R ⁵	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₆ -

Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-Alkylamino, C₁-C₆-Alkylothio, C₃-C₄-Alkenylothio, C₂-C₄-Alkinylothio, C₃-C₆-Cycloalkylothio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylothio, C₁-C₃-Halogenalkylothio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes

5 Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,
10 R⁹ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,
R¹⁰ für C₁-C₇-Alkoxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino steht.

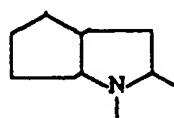
15 Polycyclische 3-Arylpiperdin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppierung

20

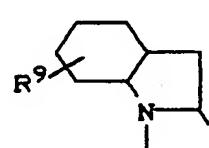


für eine der folgenden Bedeutungen 1 bis 29 steht:

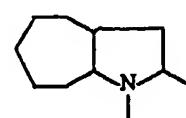
25



1

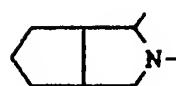


2



3

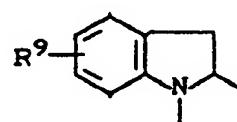
30



4



5



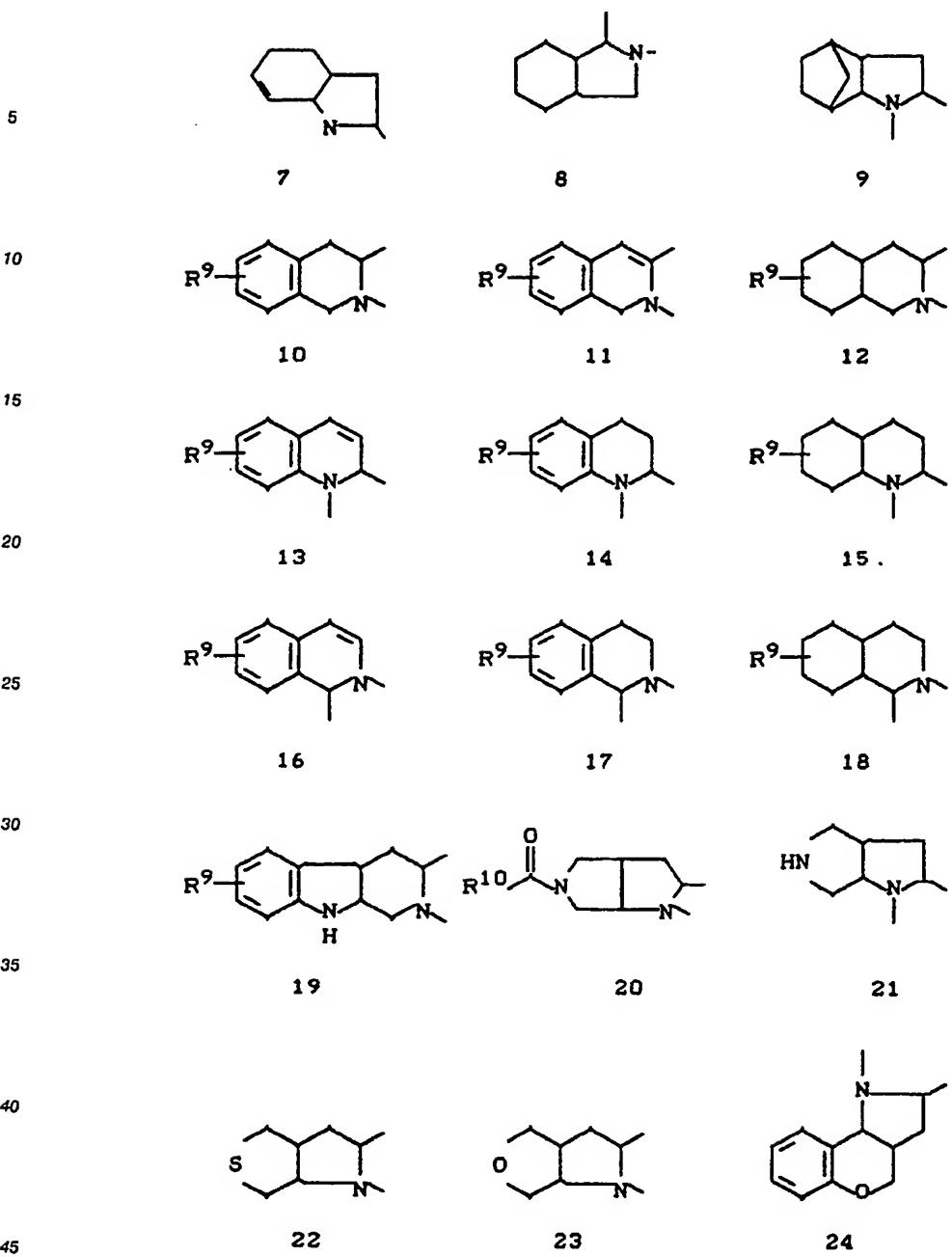
6

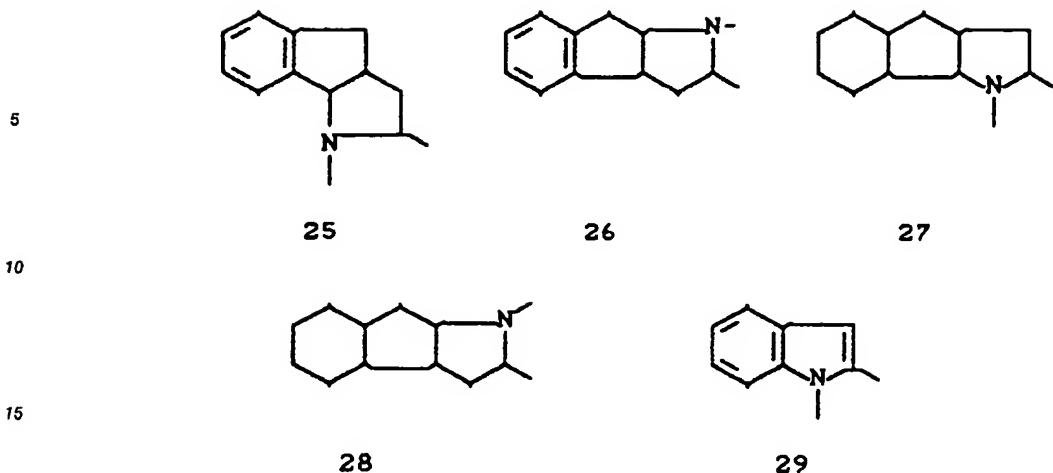
40

45

50

55





- 20 X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom,
 Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,
 Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy
 steht,
 25 n für eine Zahl von 0-3 steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

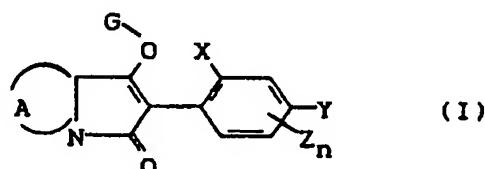


- | | | |
|----|----------------------|---|
| | steht,
in welchen | |
| 45 | E | für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht, |
| | L und M | für Sauerstoff und/oder Schwefel steht, |
| | R ¹ | für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes: C ₁ -C ₁₄ -Alkyl, C ₂ -C ₁₄ -Alkenyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkylthio-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Polyalkoxyl-C ₂ -C ₄ -alkyl und Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht, |
| 50 | | für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro-substituiertes Phenyl steht, |
| | | für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C ₁ -C ₃ -alkyl steht, |
| 55 | | für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl steht, |
| | | für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C ₁ -C ₄ -alkyl steht, |

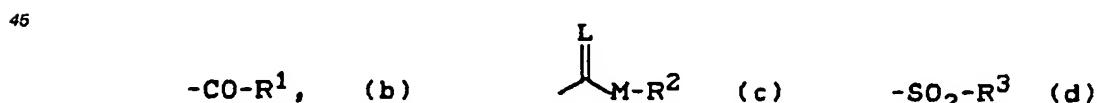
für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl, Ethyl, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

- 5 R² für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 10 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- 15 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy-(C₁-C₁₀)alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,
- 20 R⁹ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,
- 25 R¹⁰ für Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, iso-Propoxy-, Butoxy-, iso-Butoxy-, sek.-Butoxy-, tert.-Butoxy-, Phenoxy-, Benzyloxy-, Amino, C₁-C₂-Alkylamino, C₁-C₂-Dialkylamino steht.

25 5. Verfahren zur Herstellung von polycyclischen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I)



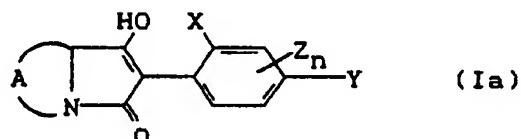
- 35 in welcher
- A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
- X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- 40 Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



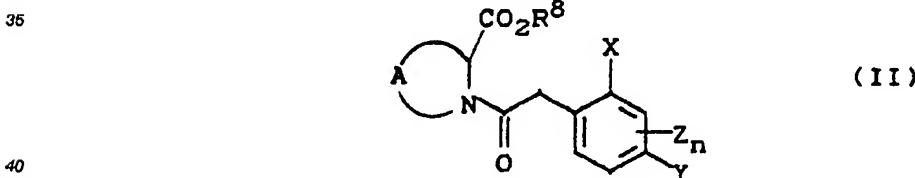
55

steht,
in welchen

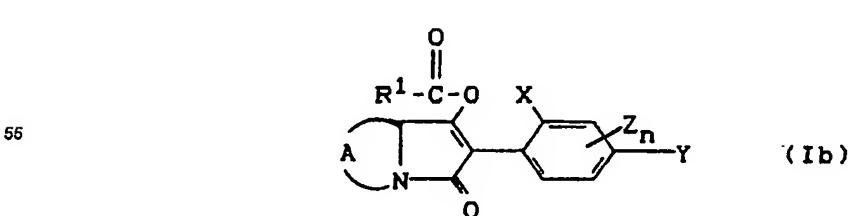
E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkythioalkyl, Polyalkoxyalkyl und Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und
 5 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 10 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkythio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
 15 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen oder wobei R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylenrest stehen,
 dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erhalt von 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dionen bzw. deren Enolen der
 20 Formel (Ia)
 25



26 in welcher
 A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 30 (A)
 N-Acylaminosäureester der Formel (II)



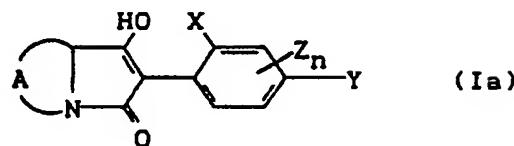
35 in welcher
 A, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 40 und
 45 R⁸ für Alkyl steht,
 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.
 (B)
 oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)
 50



in welcher
A, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia),

5

10



15

in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
a) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)

20



30

in welcher
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt oder
β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (IV)

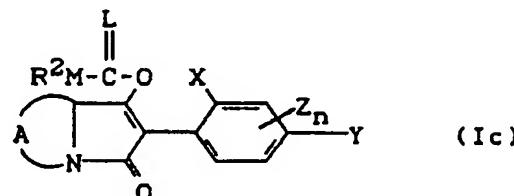
40



35

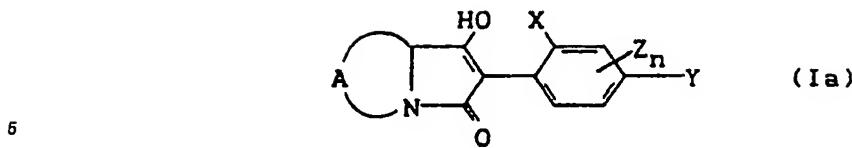
in welcher
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,
umsetzt,
(C)
oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)

45



50

in welcher
A, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,
L für Sauerstoff
und
M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
Verbindungen der Formel (Ia)

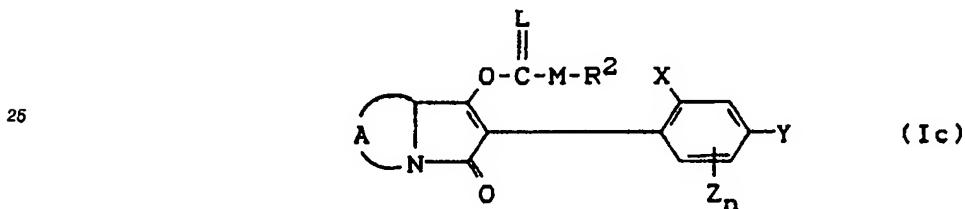


in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
10 mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der allgemeinen Formel (V)

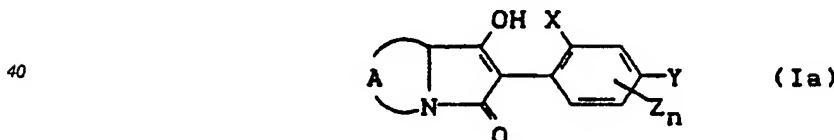


15 in welcher
R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindermittels umsetzt,
(D)
oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)

20

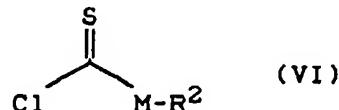


30 in welcher
A, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
L für Schwefel
und
35 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
Verbindungen der Formel (Ia)



45 in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen
Formel (VI)

50



55

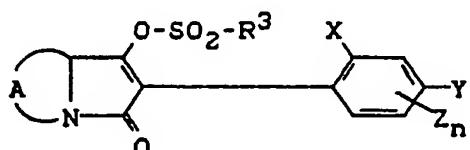
in welcher
M und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines

Säurebindemittels umsetzt,
oder
β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkyhalogeniden der allgemeinen Formel (VII)

5 R²-Hal (VII)

in welcher
10 R² die oben angegebene Bedeutung hat
und
Hal für Chlor, Brom, Jod
steht, umsetzt,
(E)
oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)

15

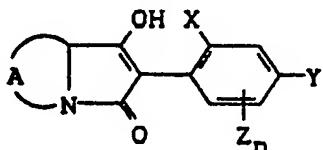


(Id)

20

in welcher
A, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia)

25



(Ia)

30

in welcher
35 A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (VIII)

R³-SO₂-Cl (VIII)

40 in welcher

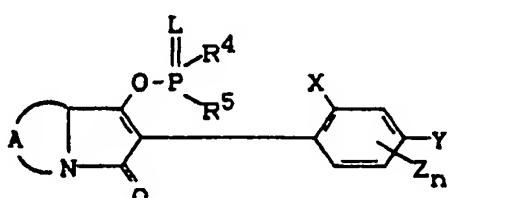
R³ die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Säurebindemittels,

umsetzt,

45 (F)

oder daß man zum Erhalt von 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dionen der Formel (Ie)

50



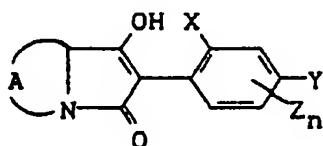
(Ie)

55

in welcher
A, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ia) bzw. deren Enole der Formel

5

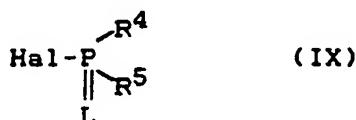


(Ia)

10

in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

15



(IX)

20

in welcher

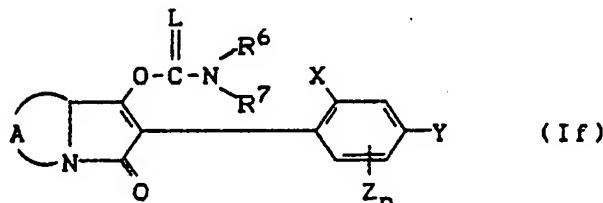
25

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

30

(G)
oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (If)

35

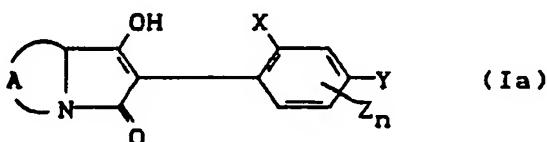


40

in welcher
A, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia),

45

50



55

in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
a) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (X)



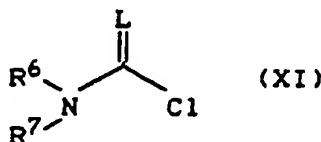
in welcher

R^6 die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt,

5 oder

β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (XI)

10



15

in welcher

L , R^6 und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

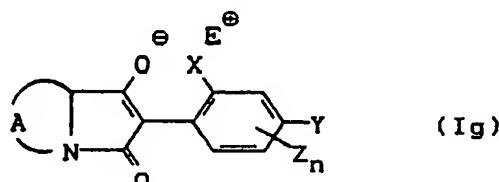
umsetzt,

20

(H)

oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ig)

25



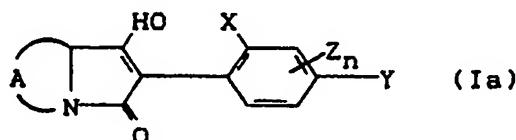
30

in welcher

X, Y, Z, A und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia)

35

40

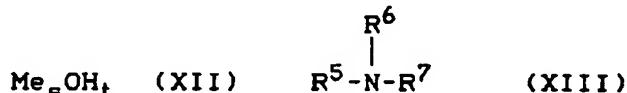


45

in welcher

X, Y, Z, A, und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (XII) und (XIII)

50



in welchen

55

Me für ein- oder zweiwertige Metallionen

s und t für die Zahl 1 und 2 und

R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

6. Insektizide, akarizide und herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem polycyclischen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivat der Formel (I).
- 5 7. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren und/oder Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) auf Insekten, Spinnentiere und/oder Unkräuter und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 10 8. Verwendung von polycyclischen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren und/oder Unkräutern.
- 15 9. Verfahren zur Herstellung von insektiziden, akariziden und herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I), mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

20

25

30

35

40

45

50

55



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 442 073 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90123777.6

(51) Int. Cl.5: C07D 487/04, C07D 471/04,
C07D 487/14, C07D 471/14,
C07D 491/147, A01N 43/90,
A01N 57/16, // (C07D471/04,
221:00,209:00), (C07D487/04,
209:00,209:00), (C07D487/14,
209:00,209:00,209:00),
(C07D471/14,221:00,209:00,
209:00)

(22) Anmeldetag: 11.12.90

(30) Priorität: 13.02.90 DE 4004321
10.10.90 DE 4032090

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

(60) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 11.03.92 Patentblatt 92/11

(71) Anmelder: BAYER AG

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Bertram, Heinz-Jürgen, Dr.
Nesselroder Strasse 27
W-5300 Bonn(DE)
Erfinder: Fischer, Reiner, Dr.
Nelly-Sachs-Strasse 23
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: Hagemann, Hermann, Dr.
Kandinsky-Strasse 52
W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Krüger, Bernd-Wieland, Dr.

Unterboschbach 19
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: Schenke, Thomas, Dr.
Mühlenstrasse 113

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: Erdelen, Christoph, Dr.
Unterbüscherhof 22

W-5653 Leichlingen 1(DE)

Erfinder: Krauskopf, Birgit, Dr.
Kicke 19

W-5060 Bergisch Gladbach 1(DE)

Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.
August-Kierspel-Strasse 145

W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.
Grünstrasse 9a

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.
Im Waldwinkel 110

W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

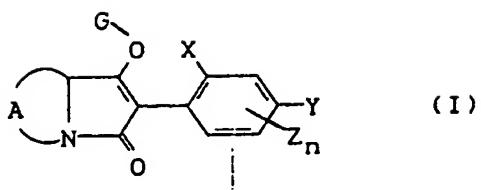
Erfinder: Wachendorff, Ulrike, Dr.
Kriescherstrasse 81

W-4019 Monheim(DE)

(54) Polycyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate.

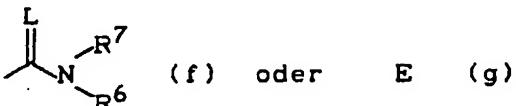
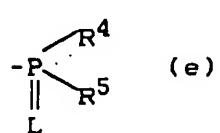
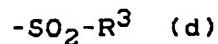
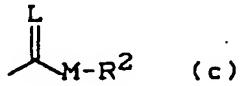
(55) Die Erfindung betrifft neue polycyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.

Die neuen Verbindungen besitzen die allgemeine Formel (I)



in welcher

- A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
- X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,
in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht und
- R¹ bis R⁷ die im Anmeldungstext angegebene Bedeutung haben.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 3777

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	EP-A-0 262 399 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) * Ansprüche 1,3,4,6,8-12,15; Tabellen 8,10, Seiten 29,31 * ---	1	C 07 D 487/04 C 07 D 471/04 C 07 D 487/14 C 07 D 471/14 C 07 D 491/147 A 01 N 43/90 A 01 N 57/16 // (C 07 D 471/04 C 07 D 221:00 C 07 D 209:00) (C 07 D 487/04 C 07 D 209:00 C 07 D 209:00) (C 07 D 487/14 C 07 D 209:00 C 07 D 209:00) (C 07 D 209:00) -/-
A,D	LIEBIGS ANNÄLEN DER CHEMIE, Nr. 5, 1985, Seiten 1095-1098, Weinheim, DE; R. SCHMIERER et al.: "Cyclisierung von N-Acylalanin- und N-Acylglycinestern" * Das ganze Dokument *	1	
P,X	EP-A-0 355 599 (BAYER) * Ansprüche * ----	1,7-10	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 07 D 487/00 C 07 D 471/00 C 07 D 207/00 A 01 N 43/00 A 01 N 57/00			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	13-12-1991	SEUFERT G.H.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 3777

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE															
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)												
			(C 07 D 471/14 C 07 D 221:00 C 07 D 209:00 C 07 D 209:00)												
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)												
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"><tr><td>Rechercheort DEN HAAG</td><td>Abschlußdatum der Recherche 13-12-1991</td><td>Prüfer SEUFERT G.H.</td></tr><tr><td colspan="3">KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td></tr><tr><td colspan="3">X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</td></tr><tr><td colspan="3">T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 13-12-1991	Prüfer SEUFERT G.H.	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 13-12-1991	Prüfer SEUFERT G.H.													
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE															
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur															
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument															